Office - Peterhall

SEP 8 1926

Not to be Drawn

Physikalische Zeitschrift

begründet von E. Riecke und H. Th. Simon

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von Johannes Stark

Herausgeber:

Prof. Dr. P. Debye, Prof. Dr. F. Harms und Prof. Dr. R. Seeliger

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für Goldmark 11.— postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis $ 3.— vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland Goldmark 9.—, im Ausland $ 2.60. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen werden für die einmal gespaltene Millimeterzeile mit Goldmark —.35, Beilagen mit Goldmark 60.— berechnet.

Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Prof. Dr. F. Harms, Würzburg, Bismarckstr. 1, zu senden, mit Ausnahme der zusammenfassenden Berichte, deren Redaktion Prof. Dr. R. Seeliger, Greifswald, Leitzerstr. 43, führt. Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

No. 17. Ausgegeben am 1. September 1926. No. 717. Printed in Germany. 27. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

W. Kolhörster, Erwiderung zu der Arbeit von Herrn Běhounek in Heft 16 dieser Zeitschrift. S. 555—556.

R. Sänger, Temperaturempfindlichkeit der Dielektrizitätskonstanten von CH_4, CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4 im dampfförmigen Zustande. S. 556—563.

C. Manneback, Die Dielektrizitätskonstante der zweiatomigen Dipolgase nach der Wellenmechanik. S. 563—569.

J. Tagger, Ein neuer Apparat zur Messung kleiner und kleinster Kapazitäten. S. 569—574.

W. Hardmeier, Zur anomalen Zerstreuung von α-Strahlen. S. 574—576.

H. Benndorf, Zur Raumentladungsmessung in der freien Atmosphäre. S. 576—578.

Besprechungen:

E. Heinrich u. R. Stückle, Wärmeübergang von Öl an Wasser in einfachen Rohrleitungen und Kühlapparaten, Druckabfall in Kühlapparaten. S. 578.

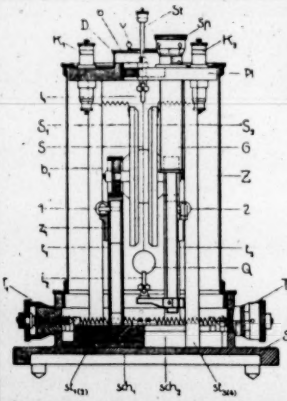
Gmelins, Handbuch der anorganischen Chemie. S. 578.

Personalien. S. 578.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Phys.-mech. Institut von Prof. Dr. M. Th. Edelmann & Sohn,

München.



Saiten-Elektrometer

nach Lutz-Edelmann (neue Form).

C. W. Lutz, Physik. Zeitschrift, 24. Jahrgang. 1923. Seite 166—170.

Katalog 30, Spezialliste No. 32 über Saitengalvanometer und Registrierapparate, Spezialliste No. 31 über einfache Präzisionsschulapparate gratis und franko.

Neuste Konstruktion!

Kugelepiskop. D.R.P. 250314.

Franz Schmidt & Haensch

Berlin S 42, Prinzessinnenstraße 16

Werkstätten für Präzisions-Mechanik und Optik.

Neue optische Spezialinstrumente eigener Konstruktion, Polarisations-, Spektral-, Projektionsapparate, Episkope u. a.

Preislisten kostenlos.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 17. 1. September 1926. Redaktionsschluß für No. 19 am 10. September 1926. 27. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

W. Kolhörster, Erwiderung zu der Arbeit von Herrn Bĕhounek in Heft 16 dieser Zeitschrift. S. 555.

R. Sänger, Temperaturempfindlichkeit der Dielektrizitätskonstanten von CH_4, CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4 im dampfförmigen Zustande. S. 556.

C. Manneback, Die Dielektrizitätskonstante der zweiatomigen Dipolgase nach der Wellenmechanik. S. 563.

J. Tagger, Ein neuer Apparat zur Messung kleiner und kleinster Kapazitäten. S. 569.

W. Hardmeier, Zur anomalen Zerstreuung von α-Strahlen. S. 574.

H. Benndorf, Zur Raumladungsmessung in der freien Atmosphäre. S. 576.

Besprechungen:

E. Heinrich u. R. Stückle, Wärmeübergang von Öl an Wasser in einfachen Rohrleitungen und Kühlapparaten. Druckabfall in Kühlapparaten. S. 578.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Teil I. S. 578.

Personalien. S. 578.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Erwiderung zu der Arbeit von Herrn Bĕhounek in Heft 16 dieser Zeitschrift.

Von Werner Kolhörster.

Herr Bĕhounek hatte seinerzeit[1]) über Absorptionsversuche an der Höhenstrahlung mit Blei berichtet, die er in St. Joachimstal angestellt hatte. Sie führten zu negativen Ergebnissen, so daß Herr Bĕhounek glaubte, die Höhenstrahlung durch die Strahlung der bekannten radioaktiven Niederschläge erklären zu müssen. Auf die Bedenken gegen diese Versuche und Folgerungen hatte bereits Herr Hess[2]) hingewiesen, und ich hatte gelegentlich[3]) dazu noch angeführt, „daß alle Absorptionsversuche mit Blei bisher keine eindeutigen Ergebnisse geliefert haben". Dazu zitierte ich Gish[4]), Hoffmann[5]) sowie Otis und Millikan[6]).

Herr Bĕhounek meint nunmehr (siehe vorstehende Arbeit), daß das „seiner Ansicht nach nicht ganz richtig ist".

1. Betreffs der Arbeit von Gish zunächst eine Vorbemerkung: Herr Bĕhounek gibt an, daß er sie nur aus meinem Referate[7]) kennt. Dies war, soweit ich mich erinnere, eine Übersetzung des Originals, die ich fast wortgetreu wegen der Kürze der Notiz gab. Wenn sich also Herr Bĕhounek über die Unzulänglichkeit meines Referates zu beklagen scheint, so muß er sich schon an Gish selber halten. Eine Einsicht in das Original der Arbeit hätte wohl seine diesbezüglichen Bemerkungen gegen mich erübrigt.

2. Wenn sodann Herr Bĕhounek selbst darauf hinweist, daß die Resultate von Gish so verschiedene Werte des Absorptionskoeffizienten ergeben, so geht doch daraus klar hervor, daß diese Absorptionsversuche mit Blei keine eindeutigen Ergebnisse geliefert haben.

3. Bezüglich der zitierten Arbeit von Hoffmann[1]) braucht nur an die weiteren Arbeiten von Herrn Hoffmann[2]) erinnert zu werden, insbesondere an eine soeben veröffentlichte Notiz[3]). In dieser schreibt Herr Hoffmann wörtlich: „Eigene Messungen führten mich zunächst auch zu dem gleichen Resultat wie Millikan, daß innerhalb der Beobachtungsfehler keine Ultra-γ-Strahlung zu konstatieren sei". Das war also das gleiche Ergebnis, wie es Herr Bĕhounek erzielt hatte. Herr Hoffmann fährt dann fort: „Erst im vergangenen Monat brachten weitere Apparaturverbesserungen den einwandfreien Nachweis, daß doch ein kleiner aber deutlicher Strahlungrest extremer Härte auch bei Bleimessungen übrig bleibt".

Man sieht, daß auch hier die Absorptionsversuche an Blei bisher keine eindeutigen Ergebnisse geliefert hatten.

4. Dasselbe war bei den Bleiabsorptionsversuchen von Otis und Millikan[4]) der Fall, worauf ja Herr Hoffmann ebenfalls hinweist. Otis und Millikan fanden damals mit Blei

1) F. Bĕhounek, Physik. Zeitschr. **27**, 8, 1926.
2) V. F. Hess, Physik. Zeitschr. **27**, 159, 1926.
3) W. Kolhörster, Phys. Ber. **27**, 8, 1926.
4) W. Gish, Phys. Rev. **13**, 155, 1919.
5) G. Hoffmann, Physik. Zeitschr. **26**, 669, 1925.
6) Russell M. Otis u. R. A. Millikan, Phys. Rev. **23**, 778, 1924.
7) W. Kolhörster, Phys. Ber. **7**, 52, 1926.

1) G. Hoffmann, Physik. Zeitschr. **26**, 669, 1925.
2) G. Hoffmann, Physik. Zeitschr. **27**, 291, 1926.
3) G. Hoffmann, Die Naturwissenschaften 1926, Heft 14.
4) Russell M. Otis u. R. A. Millikan, Phys. Rev. **23**, 778, 1924.

als Absorber nicht die Höhenstrahlung, deren Existenz Millikan erst durch Wasserabsorptionsversuche 1926 bestätigen konnte[1]).

5. Nach alledem bleibt also völlig zu Recht bestehen, daß die Absorptionsversuche mit Blei bisher keine eindeutigen Ergebnisse geliefert hatten.

6. Herrn Behounek scheinen einige neuere Arbeiten, z. B. von Millikan[1]), noch nicht im einzelnen bekannt gewesen zu sein, sonst würde er sich wohl kaum gewundert haben, daß ich Millikan zitiere; denn Millikans[1]) Werte des Absorptionskoeffizienten der Höhenstrahlung an Wasser ($1{,}8$—$3{,}0 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1}) von 1926 sind nahezu identisch mit den von mir 3 Jahre früher gefundenen ($1{,}6$—$2{,}7 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1}) und Myssowsky und Tuwim[2]) geben auch Werte, die nicht viel von diesen abweichen, obwohl sie nur in Seehöhe, also unter viel ungünstigeren Bedingungen beobachten konnten. Auf meine Zusammenstellung über die bisher gemessenen Werte des Absorptionskoeffizienten der Höhenstrahlung[3]) sei daher Herr Behounek freundlichst verwiesen.

7. Ferner möchte ich Herrn Behounek auf eine Arbeit des Herrn Hess[4]) aufmerksam machen, in welcher dieser die Millikanschen Ballonversuche einer Kritik unterzieht; danach ist es beinahe selbstverständlich, daß die Ballonversuche von Millikan und Bowen nicht im Einklang mit den meinen sein können. In meiner soeben erschienenen Entgegnung[5]) gegen Millikan, sowie in meiner Kritik seiner Ballonversuche[6]) habe ich dargetan, daß diese soviel besprochenen Versuche ein sehr zweifelhaftes Ergebnis gebracht haben, nämlich nur einen einzigen, von Temperatureffekten entstellten Mittelwert der Höhenstrahlung über eine noch dazu ganz unbestimmte Höhe zwischen 5 und 15,4 km. Allerdings ist diese Arbeit von Millikan und Bowen[7]) so gehalten, daß erst bei genauem Studium dies Ergebnis klar hervortritt. Mich wundert daran nur, daß ein solcher Wert überhaupt noch in einer gewissen Übereinstimmung mit meinen rund 1000 wohldefinierten Mittelwerten meiner Ballonhochfahrten ist.

8. Herr Behounek bemängelt ferner, daß ich für die Werte des Absorptionskoeffizienten der Höhenstrahlung in Wasser Werte zwischen 5 und $1{,}6 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1} gegeben habe. Dazu muß ich bemerken, daß die auf meinen Ballonfahrten aus den Jahren 1913 und 1914 an Luft gemessenen Absorptionskoeffizienten nicht ohne weiteres mit den 1923 von mir an Wasser- und Eisabsorption bestimmten zu vergleichen sind. Denn wie ich a. a. O.[1, 2]) dargetan habe, kommt dem Absorptionskoeffizienten einer so harten Strahlung nur die Bedeutung einer Art Rechnungsgröße zu, solange wir nicht imstande sind, die bei der Absorption eintretenden Vorgänge mathematisch zu erfassen. Daher sind z. B. die höchst beachtenswerten Arbeiten von Ahmad und Stoner, da sie sich nur auf 1 cm bleigefilterte γ-Strahlen beziehen, leider nicht ohne weiteres auf die bei der Höhenstrahlung obwaltenden Vorgänge direkt übertragbar, und diesbezüglichen Rechnungen wird man höchstens qualitative Bedeutung beimessen können.

Im übrigen sei hierzu noch auf die Arbeiten von Hess[3]), Seeliger[4]), Linke[5]) und v. Schweidler[6]) verwiesen.

1) R. A. Millikan, Proc. Nat. Science **18**, 48, 1926.
2) L. Myssowsky u. L. Tuwim, Zeitschr. f. Phys. **35**, 299, 1925.
3) W. Kolhörster, Zeitschr. f. Phys. **36**, 147, 1926.
4) V. F. Hes, Physik. Zeitschr. **27**, 405, 1926.
5) W. Kolhörster, Ann. d. Phys. **80**, 621, 1926.
6) W. Kolhörster, Zeitschr. f. Phys. **38**, 404, 1926.
7) R. A. Millikan u. J. S. Bowen, Phys. Rev. **27**, 353, 1926.

1) W. Kolhörster, Zeitschr. f. Phys. **36**, 147, 1926.
2) W. Kolhörster, Ann. d. Phys. **80**, 621, 1926.
3) V. F. Hess, Physik. Zeitschr. **27**, 405, 1926.
4) R. Seeliger, Münch. Ber. 1918, S. 1.
5) F. Linke, Meteorol. Zeitschr. **33**, 157, 1916.
6) E. v. Schweidler, Elster- und Geitel-Festschrift, S. 411. Braunschweig 1915.

(Eingegangen 31. Juli 1926.)

Temperaturempfindlichkeit der Dielektrizitätskonstanten von CH_4, CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4 im dampfförmigen Zustande.

Von R. Sänger.

I. Theoretische Grundlagen.

Zwischen der Polarisation $\mathfrak{P}$ und dem am Molekül angreifenden inneren Feld $\mathfrak{F} = \mathfrak{E} + \nu\mathfrak{P}$ ($\mathfrak{E}$ das äußere wirkende Feld) besteht die phänomenologische Beziehung

$$\mathfrak{P} = \frac{\varepsilon - 1}{\nu(\varepsilon - 1) + 4\pi}\mathfrak{F}, \qquad (1)$$

darin bedeutet ν die Konstante des inneren Feldes.

Molekular erhalten wir die Polarisation nach der Debyeschen Dipoltheorie (1)

$$\mathfrak{P} = N\left(\gamma' + \frac{1}{3}\frac{\mu^2}{kT}\right)\mathfrak{F}. \qquad (2)$$

(N die Anzahl der Moleküle pro cm^3, μ das permanente Moment des Moleküls, k die Boltzmannsche Konstante.) Hiebei liegt folgender Gedanke zugrunde: Fällt der Schwerpunkt der

negativen Ladungen nicht zusammen mit dem Schwerpunkt der positiven Ladungen, ist also auf diese Weise das Molekül mit einem festen elektrischen Dipol ausgerüstet, so versucht es sich in die Feldrichtung einzustellen, wird aber darin von der Temperaturbewegung gestört. Im Mittel wird sich eine Gleichgewichtslage herstellen. Unter Zugrundelegung des Boltzmann-Maxwellschen Verteilungsgesetzes berechnete Debye das mittlere Moment eines Moleküls

$$\mathfrak{m} = \frac{1}{3}\frac{\mu^2}{kT}\cdot\mathfrak{F},$$

wobei in klassischer Weise mit einer stetigen Verteilung der Dipolachsen um das äußere Feld gerechnet wird. Zu $\mathfrak{m}$ kommt noch der Beitrag von der Deformierbarkeit des Moleküls

$$\mathfrak{m}' = \gamma'\mathfrak{F}$$

(γ' Polarisierbarkeit des Moleküls).

Pauli (2) hatte früher für den Spezialfall zweiatomiger Dipolmoleküle vom Typus HCl die Verhältnisse quantentheoretisch untersucht, mit dem Resultat, daß statt des Faktors 1/3 der größere Faktor 1,5367 zu setzen ist. Zu einem noch etwas andern Faktor kommt Pauling nach Einführung von halbzahligen Quanten. Letzthin hat aber Pauli zusammen mit L. Mensing (3) gezeigt, daß man bei einer quantenmechanischen Behandlung desselben Problems nach Born-Heisenberg bei hoher Temperatur zum gleichen Faktor 1/3 kommt, wie bei der klassischen Rechnung. Und soeben hat auch C. Manneback (4) die gleiche Rechnung auf Grund der Schrödingerschen Mechanik durchgeführt und ist zum selben Resultat gekommen. Wir werden demnach für den Spezialtypus HCl den Faktor 1/3 als gesichert betrachten können. Für andere Typen liegen noch keine umfassenden quantentheoretischen Rechnungen vor. Wir benützen deshalb auch hier den klassischen Faktor 1/3.

Die Gleichung (2) ergibt nun zusammen mit (1) die Debyesche Beziehung

$$\frac{\varepsilon - 1}{\nu(\varepsilon - 1) + 4\pi} = N\left(\gamma' + \frac{1}{3}\frac{\mu^2}{kT}\right). \qquad (3)$$

Bei Gasen genügender Verdünnung spielt das innere Feld keine Rolle mehr, was in der Beziehung (3) formell dadurch zum Ausdruck kommt, daß $\nu(\varepsilon - 1)$ gegenüber 4π vernachlässigt werden kann. So werden wir für Gase und Dämpfe die Beziehung (3) in der Form

$$\varepsilon - 1 = 4\pi N\left(\gamma' + \frac{1}{3}\frac{\mu^2}{kT}\right) \qquad (4)$$

geben können.

Grundsätzlich sei betont, daß in obiger Betrachtung vorausgesetzt wird, daß zwischen den Molekülen keine Kräfte auftreten, daß also die Assoziation der Moleküle, welche neuerdings elektrisch gedeutet wird, vollständig vernachlässigt wird, und demnach auch die Polarisierbarkeit des Moleküls unabhängig von der Dichte angenommen werden kann. Wie stark dies speziell bei Flüssigkeiten die Verhältnisse beeinträchtigen kann, habe ich jüngst in einer Notiz dargetan (5). Bei Gasen ist die Theorie durch das Experiment restlos bestätigt worden; hauptsächlich seien erwähnt die Messungen von Jona (6) und Zahn (7). Die Dielektrizitätskonstante wurde dabei bei verschiedenen Temperaturen unter Atmosphärendruck bestimmt. Die Dichte ϱ, die für die Ermittlung der Molekülzahl $N = \frac{N_0}{M}\cdot\varrho$ (N_0 = Loschmidtsche Zahl, M = Atomgewicht) notwendig ist, wird in gästheoretischer Weise bestimmt.

In der vorliegenden Arbeit soll die experimentelle Grundlage der Theorie erweitert und hauptsächlich die Anwendung auf Dämpfe erprobt werden.

Es steht zu erwarten, daß eine Disymmetrie in der chemischen Formel eines Moleküls sich dadurch elektrisch äußern wird, daß ein permanentes elektrisches Moment auftritt, welches durch den Temperaturgang der Dielektrizitätskonstanten nachgewiesen werden kann. Beispiele für diesen Zusammenhang liefern einige neuere Arbeiten von Errera (8). Unsere Messungen wurden vom gleichen Gesichtspunkte aus unternommen. Der Unterschied besteht wesentlich darin, daß hier alle Versuche an Gasen ausgeführt wurden, bei denen die Schwierigkeiten, welche mit der Berechnung und Interpretation des molekularen Feldes verknüpft sind, nicht auftreten. Als Versuchsobjekt wurde die Reihe CH_4, CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4 gewählt, in der Annahme, daß die Endglieder sich als symmetrisch, dipolfrei erweisen und permanente Momente nur bei den Mittelgliedern auftreten würden.

Da im Falle von Dämpfen die Dichte ϱ auch mit der van der Waalsschen Korrektur nicht hinreichend genau ermittelt werden kann, wurden die Versuche bei konstanter Dichte ausgeführt, d. h. die gesamte Molekülzahl festgehalten. Dies ist im Sinne der Debyeschen Theorie auch die einwandfreie Versuchsanordnung. Die Dielektrizitätskonstante wird demnach bei verschiedenen Temperaturen gemessen, wobei der zu untersuchende Dampf während der ganzen Versuchsreihe abgeschlossen gehalten wird. Natürlicherweise ändert sich dabei der

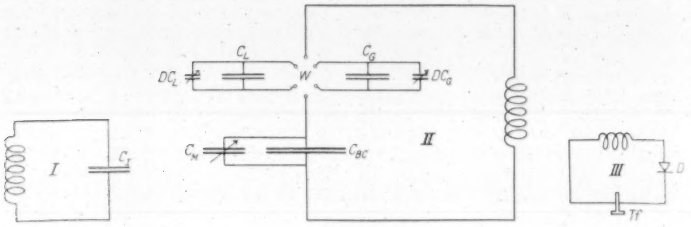


Fig. 1.

Druck des Dampfes; er ist bei jeder Temperatur einer Versuchsreihe bestimmt worden. Gelten die idealen Gasgesetze, so sollte der Quotient $\frac{T}{p}$ sich als konstant erweisen, was nur beim Methan über das ganze Temperaturgebiet und bei Methylchlorid in der oberen Temperaturstufe zutraf.

Wird nun die Molekülzahl N konstant gehalten, so fordert die Beziehung (4) das lineare Gesetz

$$\varepsilon - 1 = A + B \cdot \left(\frac{1}{T}\right). \qquad (5)$$

$A = 4\pi N\gamma'$, $B = 4\pi N \frac{\mu^2}{3k}$ bedeuten darin konstante Größen.

In der vorliegenden Arbeit sind die Konstanten A und B aus dem experimentellen Verlauf von $\varepsilon - 1$ als Funktion der reziproken Temperatur vermittelst der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt und hierauf aus B auf das Moment des Moleküls geschlossen worden.

Um μ aus der Konstanten B zu ermitteln, ist die Molekülzahl N erforderlich; diese bestimmen wir nach dem idealen Gasgesetze, wodurch zwar ein Fehler im Zahlenwert des gerechneten elektrischen Momentes resultiert, der aber hier vernachlässigt werden kann. Ist p der zu einer beliebigen Temperatur T der Versuchsreihe gehörende Druck, so wird

$$N = \frac{N_0}{R}\frac{p}{T}$$

(R = Gaskonstante), oder also, da $k = \frac{R}{N_0}$

$$N = \frac{1}{k}\frac{p}{T}. \qquad (6)$$

Indem wir dies in den Ausdruck für die Konstante B einführen, erhalten wir für das elektrische Moment des Moleküls

$$\mu = k\sqrt{\frac{3}{4\pi}\frac{T}{p}\cdot B}. \qquad (7)$$

Wird p im Hinblick auf unsere Experimente in cm Hg ausgedrückt, so rechnet sich das Moment des Dipols

$$\mu = 0{,}5814 \cdot 10^{-18}\sqrt{\frac{T}{p_{Hg}}\cdot B}. \qquad (8)$$

Die Konstante A der Beziehung (5) stellt das optische Glied dar. Wir haben deshalb bei jeder einzelnen Substanz, sofern Messungen vorliegen, den Brechungsexponenten n für eine möglichst große Wellenlänge des Lichtes in Vergleich gezogen. Da aber gerade Dipolsubstanzen im Ultraroten Absorptionsbanden zeigen, werden wir keine absolute Übereinstimmung zwischen $n^2 - 1$ und A erwarten dürfen. Für dipolfreie Substanzen dagegen wird $n^2 - 1$ sehr nahe dem Werte $\varepsilon - 1$ kommen müssen.

II. Die Apparatur.

Zur Ermittlung der kleinen kapazitiven Veränderungen des Gaskondensators, hervorgerufen durch die dielektrischen Eigenschaften des Gases, wurde die bekannte Schwebungsmethode verwendet, die erstmals von Preuner u. Pungs (9) und Herweg (10) benützt wurde. Die Schwingungskreise sind in Fig. 1 schematisch dargestellt.

Der Vergleichsschwingungskreis I, wie der Meßkreis II werden erregt durch Röhrensender R. S. 59 von Telefunken. Diese werden mit je 5 Akkumulatoren gespeist; die Anodenbatterie 600 Volt ist gemeinsam. Damit beide Kreise vollständig frei voneinander schwingen, wird dafür Sorge getragen, daß beide mit genau derselben Energie arbeiten. Die relativ große Energie der Schwingungskreise ermöglicht einen einfachen Empfängerkreis III (ohne Verstärkung) mit kleiner Spule, Detektor D und Telephon Tf. Kreis III ist äußerst lose mit I und II gekoppelt.

Da die Veränderung der Kapazität des Gaskondensators C_G infolge der Wärmeausdehnung bei der Messung der kapazitiven Veränderung dielektrischer Natur schon mitspielt, bringen wir gleichzeitig einen genau gleich konstruierten

Luftkondensator C_L auf die gleiche Temperatur des Gaskondensators und messen die Kapazität von C_G im Vergleich zum Luftkondensator C_L, indem vermittelst der Wippe W der Meßkreis II zuerst über C_L, dann über C_G und wiederum über C_L geschlossen wird. Die Einstellung erfolgte bei jeder Temperatur mehrere Male. Wählten wir nun zunächst im Gaskondensator Luft als Dielektrikum, so konnte gezeigt werden, daß bei einer Erwärmung bis gegen 100° die räumliche Ausdehnung beider Kondensatoren genau dieselbe war. Bei hohen Temperaturen trat eine kleine Verschiebung ein. Zwischen je zwei Meßreihen von Dämpfen wurde immer wieder diese räumliche kapazitive Veränderung gemessen und kontrolliert. Sie ist bei allen Messungen an Gasen und Dämpfen in Abzug gebracht.

Der Gas- wie der Luftkondensator bestehen aus 13 ineinander geschobenen Messingzylindern, dabei schließen der innerste und äußerste Zylinder das eine System des Kondensators, welches mit dem Gas-, bzw. Lufttrog in metallischer Verbindung steht, ab. Die Konstruktion ist derart, daß nur durch 2 Quarzringe die beiden Systeme der Kondensatorflächen voneinander isoliert sind. Der Durchmesser des äußersten Zylinders beträgt 8 cm, derjenige des innersten 2 cm, die Länge aller 20 cm. Die Kapazität des Gaskondensators C_G wurde mit einer Seibt-Brücke zu 2420 cm gemessen. Die relativ große Kapazität bedingt allerdings eine etwas kleinere Frequenz als diejenige, die von andern Beobachtern benützt wurde, und damit eine geringe Beeinträchtigung der Empfindlichkeit der Apparatur; dagegen bietet sie größere Zuverlässigkeit in räumlich geometrischer Hinsicht. Die Apparatur arbeitet mit der Frequenz $1{,}6 \cdot 10^5$; diese ergibt eine in jeder Beziehung hinreichende Empfindlichkeit für die Messungen.

Der Gas- wie der Luftkondensator sind am Deckel ihres Troges befestigt. Die beiden Tröge bestehen aus verzinkten Eisenkübeln, deren Deckel mit Stahlschrauben und Flanschen fest aufgepreßt werden können. Die Dichtung erfolgt mit Graphit belegtem Klingerit; sie hat sich auch bei hoher Temperatur als gut erwiesen. Am Deckel selbst sind die Zuleitungen gastechnischer und elektrischer Natur angebracht. Die kapazitiven Veränderungen des Gaskondensators werden kompensiert durch einen variablen Meßkondensator, indem mit Hilfe einer Stimmgabel ein konstanter Schwebungston festgehalten wird. Zum Gaskondensator ist ein Blockkondensator C_{BC} in Serie geschaltet; dieser besteht aus verkupferten Präzisionsglimmerplättchen; die Gesamtkapazität beträgt 18040 cm. Parallel geschaltet zu diesen befindet sich der Meßkondensator C_M, ein in ein Messinggehäuse eingebauter Seibtscher Präzisionsdrehkondensator. Seine maximale Kapazität ist 2000 cm. Er trägt eine Teilung von 80 Skalenteilen; vermittelst eines Schneckentriebes konnte $^1/_{100}$ eines Skalenteiles abgelesen werden. Durch die Serieschaltung des großen Blockkondensators C_{BC} wird erreicht, daß eine kleine Veränderung der Kapazität des Gaskondensators eine beträchtliche Kompensation am Meßkondensator C_M verlangt; die Kompensationskorrektur erfolgt im Quadrate des Verhältnisses von C_{BC} und C_G. Die Empfindlichkeit der Apparatur ist bei jeder Meßreihe experimentell festgelegt worden, dazu wird ein parallel zu C_G geschalteter kleiner Drehkondensator DC_G (maximale Kapazität 80 cm) zunächst um 7,5 cm, dann um 15 cm geändert. Diese Veränderung, sowie diejenige, hervorgerufen durch die Dielektrizitätskonstante der Dämpfe ist so groß, daß wir die Empfindlichkeit in zweiter Näherung rechnen müssen.

Aus der Formel für Serieschaltung von Kapazitäten $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_G} + \frac{1}{C_{BC}}$ (die Kapazität des Meßkondensators in C_{BC} einbezogen) folgt für die kapazitive Veränderung ΔC_G des Gaskondensators, ausgedrückt durch die Kompensation ΔC_M des Meßkondensators,

$$\Delta C_G = -\frac{C_G^2}{C_{BC}^2}\Delta C_M + \frac{C_G^2(C_G + C_{BC})}{C_{BC}^4}\Delta C_M^2$$

oder also

$$\Delta C_G = -a\Delta C_M + b\Delta C_M^2.$$

Diese Konstanten a und b wurden, wie oben schon angedeutet, bei jeder Meßreihe auf experimentelle Weise bestimmt. Wir erhielten im Mittel

$$\Delta C_G = -0{,}448_8\Delta C_M + 0{,}000\,5_0\Delta C_M^2,$$

wobei ΔC_M in Skalenteilen des Meßkondensators (1 Skalenteil = 27,65 cm), ΔC_G in Zentimeter ausgedrückt ist. Diese experimentell ermittelte Empfindlichkeitsformel steht in vernünftiger Übereinstimmung mit der oben theoretisch hergeleiteten Formel.

Gas- und Lufttrog stehen in einem 50 Liter fassenden Aluminiumkessel, welcher mit Paraffinöl als Temperaturbad aufgefüllt ist. Die Heizung erfolgt auf elektrische Weise vermittelst zweier Widerstandsspiralen. Mit 2 Rührern wird eine möglichst intensive Zirkulation des Öles hergestellt. Der Kessel selbst befindet sich in einer mit Asbest ausgekleideten Holzkiste, um die Wärmeverluste möglichst herabzusetzen. Zur Bestimmung der Temperatur des Bades wird ein Satz von drei Stabthermometern verwendet.

Die elektrische Zuführung zum Luftkondensator erfolgt in einfacher Weise durch eine auf den Lufttrogdeckel aufgesetzte Röhre, welche bis außerhalb der Kiste führt. Durch diese Röhre wurde in einem Quarzrohr der Zuführungsdraht gezogen und oben mit Siegellack abgedichtet. Ein weiteres Rohr stellt die Verbindung her mit einem Hg Manometer und ermöglicht zugleich das Auswechseln der Luft.

Komplizierter gestalten sich diese Verhältnisse am Gastrog, wegen der zu untersuchenden Dämpfe. Die elektrische Zuführung erfolgt über einen Quarz-Invar-Doppelschliff (Fig. 2). Das

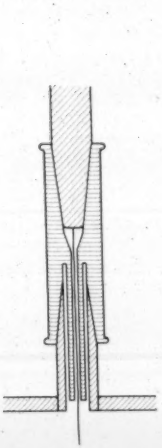


Fig. 2.

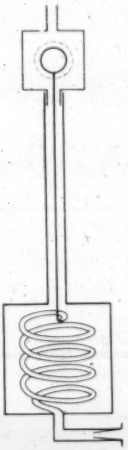


Fig. 3.

Invarrohr steht in Verbindung mit dem Trogdeckel, darauf sitzt eingeschliffen das Quarzstück, durch welches der Draht, der am oben eingeschliffenen Invarstab befestigt ist, ins Innere des Troges führt.

Als Druckmesser dient ein Kompensationsquarzmanometer (Fig. 3), welches wiederum über einen Invarschliff mit dem Troge in Verbindung steht.

Das Quarzspiralrohr (nach E. Breuner u. W. Schlupp (11)) trägt auf einem Quarzstabe, welcher bis außerhalb der Kiste führt, einen Spiegel. Unten ist ein weiteres Quarzgefäß angeschmolzen; dieses trägt oben einen den Spiegel einschließenden, mit Siegellack abgedichteten Messingkopf mit Fenster. Von oben her kann der Druck im Innern dieses Gefäßes verändert werden und dadurch eine Veränderung des Dampfdruckes im Innern der Spirale so kompensiert werden, daß der Spiegel in Nullage bleibt. Dann ist der im Quarzgefäß herrschende Druck, welcher durch ein gewöhnliches Hg-Manometer gemessen werden kann, gleich dem Druck des Dampfes im Troge. Der Dampfdruck konnte auf $^1/_4$ mm genau bestimmt werden.

Um beim Versuchsbeginn den Schwebungston auf den Ton der Stimmgabel einzustellen, ist auch parallel zum Luftkondensator ein kleiner Drehkondensator DC_L wie DC_G geschaltet.

Es sei noch erwähnt, daß der Kondensator des Vergleichskreises I ebenfalls aus einem Blockkondensator mit verkupferten Glimmerplättchen besteht. Seine Kapazität beträgt 2400 cm.

Während einer ganzen Versuchsreihe, die durchschnittlich 12 Stunden dauerte, blieb der Gaskondensator entsprechend der Methode abgeschlossen. Der verwendete Metallhahn befindet sich am Gaszuleitungsrohr innerhalb des Temperaturbades. Die lange Dauer einer Versuchsreihe macht große Ansprüche auf die Konstanz des elektrischen Teiles der Apparatur. Die Dielektrizitätskonstante konnte auf etwa 3—5 Hunderttausendstel genau gemessen werden, was für die Bestimmung des elektrischen Momentes eines Dipoldampfes hinreichend genügt, nicht aber vollständig für den Symmetrienachweis des Moleküls einer dipolfreien Substanz; denn schon eine äußerst schwache Neigung der Geraden $\varepsilon - 1 = A + B \cdot \left(\frac{1}{T}\right)$ liefert rechnungsmäßig ein kleines Moment. In letzterem Falle kann aber, wenn der Brechungsindex einer möglichst großen Wellenlänge des Lichtes bekannt ist, aus der zahlenmäßigen Übereinstimmung von n^2 mit der Dielektrizitätskonstanten ε auf Symmetrie geschlossen werden, da hier ultrarote Eigenfrequenzen nicht in Frage kommen. Um alle äußeren Einflüsse auf ein Minimum zu reduzieren, wurden die Versuche während der Nacht ausgeführt.

Die Untersuchungen sollen im weitern noch verfeinert und auf andere Dämpfe angewendet werden. Für Gase mit kleiner Dielektrizitätskonstanten wird wohl am besten an der frühern Methode (Messung unter Atmosphärendruck) festgehalten.

III. Die Versuche.

Die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten der Dämpfe ist bei einer Temperatur wenig oberhalb des Siedepunktes der Flüssigkeit begonnen worden. Vor der Füllung wurde der Schwingungskreis II zunächst über den Luftkondensator, dann über den noch mit Luft gefüllten Gaskondensator geschlossen und vermöge der kleinen Drehkondensatoren auf gleichen Schwebungston, dem Ton der Stimmgabel, ein-

gestellt. Dies bedeutet demnach die Nullage für die Messungen der kapazitiven Veränderung, hervorgerufen durch die Dielektrizitätskonstante des Dampfes. Diese wird für die verschiedenen Temperaturen der Versuchsreihe aus der nach der besprochenen Methode ermittelten Veränderung ΔC_G des Gaskondensators berechnet nach der Formel

$$\varepsilon = \varepsilon'_L\left(1 + \frac{\Delta C_G}{C_G}\right),$$

worin ε'_L die Dielektrizitätskonstante der Luft des beim ersten Versuch der Reihe herrschenden Atmosphärendruckes und der zugehörigen Temperatur bedeutet. ε'_L berechnen wir aus dem von Zahn bestimmten Werte $\varepsilon_0 = 1{,}000\,569$ bei 76 cm Druck und 0° Temperatur.

Die Messung von ΔC_G erfolgte jeweils erst, nachdem durch hinreichend lange Konstanthaltung des Temperaturbades (über eine Stunde) der Druck des Luftkondensators nicht mehr merklich zunahm.

Als erster Versuch wurde die Dielektrizitätskonstante von CO_2 und Übereinstimmung mit dem von Jona veröffentlichten Wert gefunden.

In den für die einzelnen Substanzen nun folgenden Tabellen ist in der ersten Kolonne die absolute Temperatur T aufgetragen, dann folgt der tausendfache Betrag des reziproken Wertes der Temperatur; hierauf in der dritten Kolonne der mit 10^5 multiplizierte, aus ΔC_G experimentell gefundene Wert von $\varepsilon - 1$.

Jeder Tabelle sind zugefügt die mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate ermittelten Werte A und B und zwar auch dort, wo die experimentellen Werte in Berücksichtigung ihres Fehlerbereiches das Clausius-Mossottische Gesetz (die Debyesche Beziehung mit $B = 0$) erfüllen. Im weitern ist angegeben der mittlere quadratische Fehler f_ε zwischen dem mit den Konstanten A und B berechneten theoretischen Wert von ε und dem erperimentell bestimmten, d. h. die mittlere Abweichung von der Linearität.

Der Tabelle ist zugefügt der Dampf- oder Gasdruck p_1 der ersten Temperatur der Versuchsreihe, der Füllungsdruck; im weitern der zur Temperatur T_m des m-ten Versuches der ganzen Reihe gehörende Druck p_m. Diese Werte p_m und T_m benützen wir für die Berechnung des elektrischen Momentes nach Gleichung (8); sie werden bei höheren Temperaturen als die Anfangstemperatur gewählt, um möglichst die beste Voraussetzung zu erhalten für das bei der Berechnung der zahlenmäßigen Größe des Momentes verwendete Gasgesetz. n^2 bedeutet das Quadrat des auf die gleichen Verhältnisse (T_m, p_m) wiederum unter Voraussetzung des Gasgesetzes umgerechneten Brechungsexponenten.

1. Methan CH_4: S.P. $-164°$. Die Darstellung des Gases erfolgte durch Wässerung von Aluminiumcarbid; hierauf Trocknen durch Ausfrieren des Wassers, die weitere Reinigung durch fraktionierte Destillation, wobei allerdings wegen der ziemlich großen Löslichkeit von Wasserstoff in flüssigem CH_4 noch Spuren von H_2 übrig bleiben. Sie sind, da H_2 kein Dipolträger und ein sehr kleines γ' besitzt, ohne Einfluß.

Tabelle I.

T	$\frac{10^3}{T}$	$(\varepsilon - 1)\,10^5$
291,7	3,428	$84{,}5$
343,4	2,912	$84{,}0$
367,7	2,720	$86{,}1$
388,8	2,572	$85{,}5$
		$87{,}1$ [1]
414,8	2,411	$81{,}5$ [1]

$A = 0{,}000\,086_5$; $B = 0{,}006\,1$; $f_\varepsilon = 0{,}000\,2_0$

$p_1 = 71{,}39$ cm; $p_2 = 84{,}05$ cm ($T_2 = 343{,}4$); $n^2 = 1{,}000\,80_3$

$\varepsilon_{\text{Riegger}} = 1{,}000\,82_2$

Die experimentellen Werte genügen innerhalb ihrer Fehlergrenze vollständig dem Clausius-Mossottischen Gesetze. Die Dielektrizitätskonstante deckt sich innerhalb der Beobachtungsfehlergrenzen mit derjenigen von Riegger (12) und mit dem Quadrate des Brechungsexponenten. (Letzterer aus Messungen von Koch (13) und Cl. u. M. Cuthbertson (14)). Wir werden somit dem CH_4-Molekül symmetrische Gestalt zuordnen.

2. Methylchlorid CH_3Cl: S.P. $-24{,}09°$. Dasselbe wurde in einer Bombe flüssig in möglichst reinem Zustande von Kahlbaum bezogen und direkt in den Gastrog verdampft.

Tabelle II.

T	$\frac{10^3}{T}$	$(\varepsilon - 1)\,10^5$
291,2	3,434	$97{,}8_9$
342,8	2,917	$84{,}4_8$
366,5	2,729	$78{,}4_7$
387,4	2,581	$73{,}8_7$
414,6	2,412	$69{,}1_2$

$A = 0{,}000\,11_6$; $B = 2{,}82_8$; $f_\varepsilon = 0{,}000\,04_9$

$p_1 = 71{,}88$ cm; $p_2 = 90{,}27$ cm ($T_3 = 366{,}5$); $n^2 = 1{,}001\,53_8$

Das aus B berechnete elektrische Moment des Moleküls ergibt $\mu = 1{,}9_7 \cdot 10^{-18}$. Wie zu erwarten ist, weicht bei Dipolgasen die Dielektrizitätskonstante stark vom Quadrate des Brechungsexponenten ab. (Brechungsindex nach Messungen von Mascart (15)).

1) Verschiedene Meßgruppen.

3. Methylenchlorid CH_2Cl_2: S.P. 40°. Bezogen in reinem Zustande von Kahlbaum.

Tabelle III.

T	$\frac{10^3}{T}$	$(\varepsilon - 1)\,10^5$
332,0	3,012	484,3
366,9	2,726	459,9
387,2	2,583	441,7
415,8	2,413	413,2

$A = 0{,}001356$; $B = 1.176$; $f_\varepsilon = 0{,}000053$
$p_1 = 48{,}40$ cm; $p_3 = 60.10$ ($T_3 = 387.2$)

Das elektrische Moment wird $\mu = 1{,}5_9 \cdot 10^{-18}$; es liegen keine Messungen über den Brechungsexponenten vor.

4. Chloroform $CHCl_3$: S.P. 61,21°. Verwendet wurde das von Kahlbaum für Narkose gelieferte sehr reine Chloroform.

Tabelle IV.

T	$\frac{10^3}{T}$	$(\varepsilon - 1)\,10^5$
342,8	2,917	341,9
367,3	2,723	328,5
387,4	2,581	323,6
414,0	2,415	315,2
443,0	2,257	312,8

$A = 0{,}002121_7$; $B = 0{,}432_8$; $f_\varepsilon = 0{,}000023$
$p_1 = 56{,}20$ cm; $p_2 = 60{,}20$ cm ($T_2 = 367.3$); $n^2 = 1{,}00167$

Wir erhalten für das elektrische Moment $\mu = 0{,}9_5$; wiederum starke Abweichung der Dielektrizitätskonstanten vom Quadrate des Brechungsexponenten (n aus Messungen von Lorenz) (16).

5. Tetrachlorkohlenstoff CCl_4: S.P. 76,75°. Äußerst reines CCl_4 wurde uns von Herrn Prof. Dr. Henri, Direktor des Physikalisch-chemischen Institutes der Universität Zürich in zuvorkommender Weise zur Verfügung gestellt; dieses wurde von seinem Assistenten Dr. Schóu noch speziell destilliert.

Tabelle V.

T	$\frac{10^3}{T}$	$(\varepsilon - 1)\,10^5$
360,8	2,772	273,6
377,2	2,651	277,2 / 273,9 [1]
397,0	2,519	268,6
415,8	2,405	271,9
432,4	2,313	274,6

$A = 0{,}002645$; $B = 0{,}034_7$; $f_\varepsilon = 0{,}000028$
$p_1 = 68{,}7$ cm; $p_3 = 81{,}62$ ($T_3 = 397{,}0$); $n^2 = 1{,}00261_0$

1) Verschiedene Meßgruppen.

Die experimentellen Daten erfüllen innerhalb ihrer Fehlerquellen das Clausius-Mossottische Gesetz; eine Berechnung des auch kleinen Momentes aus B ist unzulässig. Das Quadrat des Brechungsexponenten stimmt hinreichend überein mit der Dielektrizitätskonstanten (n von Mascart zitiert). Wir werden deshalb dem Tetrachlorkohlenstoff molekulare Symmetrie zuschreiben; dies stimmt auch überein mit der eben von P. Honegger (17) veröffentlichten Arbeit über ultrarote Absorptionsspektren. Nach dieser Arbeit ist CCl_4 bis zu einer Wellenlänge von $9\,\mu$ vollständig durchlässig.

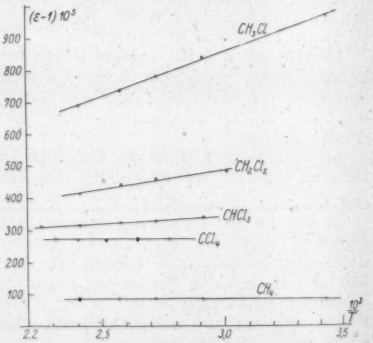


Fig. 4.

In Fig. 4 sind die beschriebenen Messungen graphisch dargestellt und geben eine klare Übersicht über die gemachten Untersuchungen und deren Resultate. (Die ausgezogenen Geraden nach der Methode der kleinsten Quadrate.)

Das optische Glied A fällt bei $CHCl_3$ und CH_3Cl nicht zusammen mit dem Quadrate des Brechungsindex, wie dies wegen der ultraroten Absorptionsbanden auch zu erwarten ist. Der Brechungsexponent[1]) n steigt mit der Zunahme der Chloratomzahl, was auch unserer Vorstellung vollständig entspricht. (Derjenige von Methylenchlorid wird mit ziemlicher Sicherheit zwischen demjenigen von Methylchlorid und Chloroform liegen.) Die Dielektrizitätskonstante dagegen springt zunächst beim Übergang von Methan

1) Die den Tabellen zugeführten Brechungsexponenten sind zu verschiedenen Bedingungen (T, p) gerechnet. Für den bessern Vergleich geben wir hier die Brechungsexponenten auf 0° und 760 mm Druck bezogen:

CH_4	$n = 1{,}000437$
CH_3Cl	$n = 1{,}000870$
CH_2Cl_2	—
$CHCl_3$	$n = 1{,}001429$
CCl_4	$n = 1{,}001779$

zu Methylchlorid auf einen sehr großen Wert und nimmt nachher mit der Zunahme der Zahl der Chloratome wiederum ab, dies in Übereinstimmung mit dem Dipolcharakter der untersuchten Dämpfe. So ist z. B. der Brechungsexponent von $CHCl_3$ größer als der von CH_3Cl, da 2 H-Atome durch Chloratome ersetzt sind; die Dielektrizitätskonstante ist dagegen bei CH_3Cl größer, da die größere Unsymmetrie dieses Moleküls im quasistatischen Felde den Einfluß der Polarisationstätigkeit überkompensiert.

Die Resultate entsprechen dem molekularen Bilde der behandelten Substanzen, sofern wir uns das Kohlenstoffatom als Tetraeder denken; die Möglichkeit einer ebenen Anordnung der Atome ist vollständig ausgeschlossen. Wird am Tetraedergerüst CH_4 ein erstes H-Atom durch ein Cl-Atom ersetzt, so erhalten wir eine starke elektrische Asymmetrie. Diese wird durch weitere Ersetzungen reduziert und die Symmetrie bei CCl_4 wiederum hergestellt.

IV. Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit sind die experimentellen Grundlagen der Debyeschen Theorie für die Temperaturempfindlichkeit der Dielektrizitätskonstanten durch Untersuchungen an CH_4, CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4 erweitert und die Anwendungsmöglichkeit auf Dämpfe mit positivem Resultat erprobt worden. Das symmetrische Atomgerüst von CH_4 wird durch das Auswechseln eines H-Atoms mit einem Cl-Atom zunächst beim Übergang zum Methylchlorid stark gestört, die Asymmetrie nimmt aber bei Methylenchlorid und Chloroform wiederum ab und führt, nachdem alle H-Atome durch Cl-Atome ersetzt sind, bei Tetrachlorkohlenstoff zur molekularen Symmetrie zurück. Die dabei auftretenden elektrischen Dipolmomente der asymmetrischen Moleküle sind gefunden zu:

$$CH_3Cl \ldots \mu = 1{,}9_7 \cdot 10^{-18},$$
$$CH_2Cl_2 \ldots \mu = 1{,}5_9 \cdot 10^{-18},$$
$$CHCl_3 \ldots \mu = 0{,}9_5 \cdot 10^{-18}.$$

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. P. Debye bin ich für die Übertragung dieser Arbeit und die vielen wertvollen Anregungen zu großem Dank verpflichtet.

Herrn Prof. Dr. Scherrer möchte ich auch an dieser Stelle für seine mir während der Abwesenheit von Herrn Prof. Debye erteilten Ratschläge herzlich danken.

Literaturverzeichnis.

1) P. Debye, Zusammenfassende Darstellung im Artikel „Theorie der elektrischen und magnetischen Molekulareigenschaften" (Marx: Handbuch der Radiologie VI).
2) W. Pauli jun., Zeitschr. f. Phys. **6**, 319, 1921.
3) L. Mensing u. W. Pauli, Physik. Zeitschr. **27**, 509, 1926.
4) C. Manneback, Physik. Zeitschr. **27**, 563, 1926.
5) R. Sänger, Physik. Zeitschr. **27**, 165, 1926.
6) M. Jona, Physik. Zeitschr. **20**, 14, 1919.
7) C. T. Zahn, Phys. Rev. **24**, 400, 1924.
8) J. Errera, Journ. de phys. **6**, 390, 1925.
9) L. Pungs u. G. Preuner, Physik. Zeitschr. **20**, 543, 1919.
10) J. Herweg, Ber. d. deutsch. physik. Ges. **21**, 572, 1919.
11) E. Breuner u. W. Schlupp, Zeitschr. f. phys. Chem. **68**, 129, 1910.
12) H. Riegger, Ann. d. Phys. **59**, 753, 1919.
13) Koch, Nova Acta soc. Upsal. 1909, zit. L. B.
14) Cl. u. M. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. London, 1920, zit. Tabl. ann. 1925.
15) Mascart, Compt. rend., Acad. d. sciences. Paris 1874; zit. L. B.
16) Lorenz, Sk. Vid. Selsk. 1875, zit. L. B.
17) P. Honegger, Etudes de Photochimie, Travaux du Laboratoire de V. Henri. Fasc. 1. Zürich 1926.

Zürich, Physik. Institut der Eidg. Techn. Hochschule, 14. Juli 1926.

(Eingegangen 17. Juli 1926.)

Die Dielektrizitätskonstante der zweiatomigen Dipolgase nach der Wellenmechanik.

Von C. Manneback.

1. Bezeichnet M die Polarisation, d. h. das elektrische Moment, welches die Volumeinheit eines Stoffes unter der Einwirkung eines inneren elektrischen Feldes F annimmt, so gilt die von Debye gegebene Beziehung (1)

$$M = \frac{3}{4\pi} \cdot \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} F = N\left(\gamma + C\,\frac{\mu^2}{kT}\right)F \quad (1)$$

($C = 1/3$) unter der weiteren Voraussetzung, daß das innere Feld mit Hilfe des Lorentz-Lorenzschen Faktors $4\pi/3$ berechnet werden kann. Hier bezeichnet ε die Dielektrizitätskonstante, N die Anzahl der Moleküle pro Volumeinheit und k die universelle Boltzmannsche Konstante; γ ist die Polarisierbarkeit, d. h. das elektrische Moment, welches das Molekül unter dem Einfluß eines Einheitsfeldes annimmt und μ das elektrische Moment des von dem Molekül getragenen permanenten Dipols. Diese Größe μ ist unabhängig vom elektrischen Feld; ist sie null, so reduziert sich die obige Beziehung auf das Gesetz von Clausius-Mossotti, wenn man sie für ein Grammolekül und ein Einheitsfeld betrachtet.

In der Folge werden wir nur Gase mit starren Molekülen in Betracht ziehen, die weit genug vom kritischen Zustand entfernt sind.

Die Dielektrizitätskonstante ist dann sehr klein und man kann schreiben

$$M = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \cdot F = N\left(\gamma + C\,\frac{\mu^2}{kT}\right)F \quad C = 1/3, \quad (2)$$

wo F nun das äußere Feld darstellt. Man hat außerdem den Vorteil, daß der obengenannte Faktor des inneren Feldes keine Rolle mehr spielt. In diesem Falle darf die gegenseitige potentielle Energie der Gasmoleküle vernachlässigt werden im Vergleich zu der potentiellen Energie U, die von dem Vorhandensein der Moleküle im elektrischen Feld herrührt. Man erhält

$$U = -\mu F \cos\vartheta, \quad (3)$$

wo ϑ der von der Achsenrichtung des Dipolmomentes mit dem Feld F gebildete Winkel ist.

Die einstellende Wirkung des Feldes und der Gegeneinfluß der Wärmebewegung rufen nach der klassischen Theorie von Langevin ein statistisches Gleichgewicht hervor (2).

Man erkennt so, wie die beiden Terme im Ausdruck für die Polarisation entstehen: der erste, $N\gamma F$, rührt ausschließlich her von der quasielastischen Verschiebung der Schwerpunkte der positiven und negativen elektrischen Ladungen im Molekül unter dem Einfluß des äußeren elektrischen Feldes; dieser Term ist immer vorhanden und unabhängig von der Temperatur. Der zweite, $NC\frac{\mu^2 F}{kT}$, hängt stark von der Temperatur ab und stellt gerade den Einfluß des permanenten Dipols dar.

Im Gegensatz zur klassischen Theorie nimmt die Quantentheorie nur eine diskrete Folge von Einstellungen zum elektrischen Feld an. Die klassische statistische Rechnung muß also, wie Pauli (3) gezeigt hat, verändert werden und das Resultat wird von dem für das Molekül gewählten Modell abhängen. Für ein zweiatomiges starres Molekül, dessen resultierendes Elektronenimpulsmoment null ist, findet er einen Ausdruck der mit (2) identisch ist, nur daß darin C nicht den konstanten Wert $1/3$ hat, sondern eine Funktion der Temperatur geworden ist, die bei hohen Temperaturen dem Wert 1,5367 zustrebt; das würde für das Moment μ, nach der Quantenhypothese berechnet, einen 0,465 mal kleineren Wert ergeben als nach der klassischen Hypothese.

L. Pauling (4) hat die Rechnungen Paulis auf den Fall der halben Quantenzahlen ausgedehnt; diese Zahlen werden von den experimentellen Ergebnissen der ultraroten Rotationsspektren erfordert. Er findet für den Grenzwert des Koeffizienten C bei hohen Temperaturen 4,570, was ein noch kleineres Moment μ als das Paulische ergibt.

Pauli hat den tiefen Unterschied klargestellt, der zwischen der klassischen und der bisherigen quantentheoretischen Auffassung von der Erzeugung der Polarisation eines zweiatomigen Gases besteht. Nach der klassischen Theorie tragen nur die ganz wenigen Moleküle, die nicht rotieren, sondern unter dem Einfluß des elektrischen Feldes einfach pendeln, zur Polarisation bei[1]). Im Gegensatz hierzu sind nach der von Pauli in der oben angegebenen Arbeit benutzten Quantentheorie die rotationslosen Zustände ausgeschlossen, und die Polarisation rührt von der Tatsache her, daß die Achseneinstellungen der Moleküle bezüglich des Feldes auf eine diskrete Anzahl von festen Werten beschränkt sind.

Man kann sich fragen, wie die vorangehenden Resultate sich im Falle mehratomiger starrer Moleküle verändern. Bei Gleichheit der drei Hauptträgheitsmomente des Moleküls fanden wir für den Grenzwert des Koeffizienten C bei hohen Temperaturen, sowohl nach der Hypothese der ganzen als der halben Quantenzahlen, den klassischen Wert $1/3$. Wir beabsichtigen in einer späteren Arbeit auf diese Frage zurückzukommen.

Neuerdings haben Frl. L. Mensing und Pauli (5) die neue Quantenmechanik von Heisenberg und Born auf die Berechnung der Polarisation eines zweiatomigen Dipolgases angewandt und haben das bemerkenswerte Resultat gefunden, daß der Grenzwert des Faktors C wieder gleich $1/3$ wird, wie nach der klassischen Theorie. Andrerseits hat die neue von de Broglie und Schrödinger (6) begründete „Wellenmechanik" bis jetzt in ihren Anwendungen einen beständigen Parallelismus mit der Heisenberg-Bornschen aufgewiesen, obgleich ihr Ausgangspunkt ein vollkommen anderer scheint. Darum war es interessant, die Berechnung von der Wellenmechanik ausgehend durchzuführen. Es wird sich zeigen, daß man auf einem sehr einfachen und rasch zum Ziele führenden Weg genau das Resultat von Mensing-Pauli erhält.

2. Betrachten wir ein ideales Gas, das N identische Moleküle pro Volumeinheit enthält. Jedes Molekül soll in abzählbar unendlich vielen Zuständen existieren können, die alle voneinander verschieden sind und bestimmt durch den Wert der totalen Energie W_i (Energieniveaus) in jedem Zustand. Jedem Zustand wird überdies ein statistisches Gewicht oder eine apriorische Wahrscheinlichkeit ϱ_i zuerteilt. Man kann dann für jedes Molekül die statistische Summe

$$\zeta = \sum_i \varrho_i e^{-\frac{W_i}{kT}} \quad (4)$$

1) Vgl. hierzu die Rechnungen von W. Alexandrow, Physik. Zeitschr. **22**, 258, 1921.

hinschreiben; für das gesamte Gas erhält man

$$\xi_{\text{Gas}} = \xi^N \qquad (4')$$

unter der Bedingung, daß, wie wir voraussetzen, die gegenseitige potentielle Energie der Moleküle vernachlässigt werden darf. Wird das Gas der Einwirkung eines elektrischen Feldes F unterworfen, so werden die Werte W_i Funktionen von F und es ergibt sich der folgende Ausdruck für die Polarisation (7)

$$M = NkT \frac{\partial \log \xi}{\partial F}. \qquad (5)$$

In allen gewöhnlichen Fällen bestätigt man leicht, daß das Verhältnis

$$\lambda = \frac{\mu F}{kT} \qquad (6)$$

der maximalen potentiellen Energie eines Moleküles im Feld F zu seiner Wärmebewegungsenergie kT sehr klein ist im Vergleich zur Einheit; man kann also W_i und ζ in Reihen nach Potenzen von λ entwickeln:

$$\frac{W_i}{kT} = A + A'\lambda + B\lambda^2,$$
$$\zeta = a + a'\lambda + b\lambda^2,$$

hier sind die Koeffizienten der Entwicklung Funktionen der Temperatur. Wenn $A' = 0$ und folglich auch $a' = 0$ ist, wie das später der Fall sein wird, reduziert sich der Ausdruck für die Polarisation des Gases auf

$$M = NC\frac{\mu^2 F}{kT} \qquad C = \frac{2b}{a}. \qquad (7)$$

Die Berechnung der Polarisation und der Dielektrizitätskonstanten ist so zurückgeführt auf die Bestimmung der Energieniveaus W_i des Moleküls im elektrischen Feld. Die Entwicklungen brechen bei den Termen mit λ^2 ab; das ist zulässig, denn die Glieder mit höhern Potenzen würden für die Polarisation einen in F nicht mehr linearen Ausdruck ergeben und das widerspräche den gegenwärtigen experimentellen Ergebnissen.

Es ist noch zu bemerken, daß das Fehlen eines Gliedes erster Ordnung in F im Ausdruck der Energie W_i das Vorhandensein nur eines quadratischen Stark-Effektes im Bandenspektrum des betrachteten Gases mit sich bringt. Hettner hat die Theorie davon nach den alten Quantenvorstellungen entwickelt (8).

Wenn man zu dem obigen Ausdruck für die Polarisation den Term $N\gamma F$, der von der quasielastischen Verschiebung der elektrischen Ladungen im Molekül herrührt, hinzufügt, erhält man wiederum einen Wert von M, der, bis auf den Wert der Konstante C, mit dem von der klassischen Statistik gelieferten identisch ist (Gleichung 2); C wird wesentlich von den besonderen Hypothesen abhängen, die unserer Theorie zugrunde liegen.

Es bleiben die statistischen Gewichte ϱ_i zu bestimmen. In der alten Quantentheorie wurden alle Gewichte gleich eins gesetzt, ausgenommen in einigen von der Theorie ausgeschlossenen Fällen, wo sie null waren. Die experimentellen Ergebnisse für die Bandenspektren und für die spezifischen Rotationswärmen machten diese Wahl notwendig. Augenscheinlich gibt es in der neuen Quantentheorie keine entsprechenden Einschränkungen. Da jeder andre Hinweis fehlt, werden wir im Folgenden allen statistischen Gewichten den Wert eins geben.

Wir gehen zur Berechnung der Energieniveaus über.

3. Die neue Wellenmechanik geht in unserem Fall von der Gleichung aus (9)

$$\operatorname{div}\operatorname{grad}\psi + \frac{8\pi^2 A}{h^2}(W - U)\psi = 0 \qquad (8)$$

(W totale Energie, U potentielle Energie, h Planckssches Wirkungsquantum, A Trägheitsmoment bezüglich einer Achse durch den Schwerpunkt, die senkrecht steht auf der Achse des Dipols). Die Differentialoperationen müssen mit Rücksicht auf die quadratische Differentialform der dq_k

$$ds^2 = 2T(q_k, \dot{q}_k)\,dt^2$$

ausgeführt werden, wo T die kinetische Energie des Systems ist, gegeben als Funktion der Koordinaten q_k und der Geschwindigkeiten $\dot{q}_k$.

Wenn man die Polarkoordinaten ϑ und φ für die Achsenrichtung des Dipols einführt (ϑ Winkel des elektrischen Feldes mit der Dipolachse, φ um F gerechnetes Azimut), so erhält man

$$ds^2 = 2A(d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta\, d^2\varphi).$$

Die Operation divgrad reduziert sich auf diejenigen Terme im dreidimensionalen Laplaceschen Operator, die Funktion von den Polarwinkeln allein sind. Berücksichtigen wir den Wert (3) der potentiellen Energie U, so folgt

$$\left.\begin{aligned}\frac{1}{\sin\vartheta}\cdot\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta}\right) + \frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + \\ + \frac{8\pi^2 A}{h^2}(W + \mu F\cos\vartheta)\psi = 0.\end{aligned}\right| \qquad (8')$$

Das Problem besteht darin, die Bedingungen zu finden, für welche die Funktion ψ endlich und eindeutig bleibt auf der ganzen Kugel, insbesondere in den kritischen Punkten $\vartheta = 0$ und $\vartheta = \pi$. Das sind gerade die Bedingungen, welche die von den Phasenintegralen der alten Theorie gegebenen Quantenbedingungen ersetzen.

Wenn das elektrische Feld null ist, kommt man wieder auf den von Schrödinger behandelten Fall des Rotators. Die gesuchte Bedingung führt dann zu einer Beziehung, welche die Eigenwerte E_n der Gleichung (8′) (mit $F = 0$) ergibt

$$E_n = \frac{8\pi^2 A}{h^2} \cdot W = n(n+1) \qquad n = 0, 1, 2, 3. \quad (9)$$

Ihnen entsprechen als Eigenfunktionen die wohlbekannten Kugelfunktionen von Laplace (10)

$$\psi_{n,p} = \begin{matrix}\cos \\ \sin\end{matrix} p\varphi \cdot \sin^{p/2}\vartheta \cdot \frac{d^p}{d(\cos\vartheta)^p} P_n(\cos\vartheta) = \begin{matrix}\cos \\ \sin\end{matrix} p\varphi \cdot P_{n,p}(\cos\vartheta) \quad (10)$$

($p = 0, 1, 2 \cdots n$), wo $P_n(\cos\vartheta)$ und $P_{n,p}(\cos\vartheta)$ bzw. die Legrendreschen Polynome und die zugeordneten Polynome p^{ter} Ordnung bedeuten. Wir schreiben weiter, um übersichtlichere Ausdrücke zu erhalten

$$\psi_{n,p} = e^{ip\varphi} \cdot P_{n,p}(\cos\vartheta) \qquad (10')$$

($p = -n, -n+1, \cdots 0, 1, \cdots +n$), wo jetzt die Indizes p von $-n$ bis $+n$ laufen, mit der ausdrücklichen Festsetzung, daß das zugeordnete Polynom der Ordnung $-p$ identisch ist mit dem zugeordneten Polynom der Ordnung $+p$.

Daraus folgt für die Energieniveaus der Moleküle

$$W_n = \frac{n(n+1)h^2}{8\pi^2 A} \qquad n = 1, 2, 3, \cdots \quad (9')$$

Wenn das Feld nicht null ist, kann man durch sukzessive Approximationen vom obigen Resultat ausgehend eine Lösung erhalten; nur muß man das Verhältnis der Energien

$$\alpha = \frac{\mu F}{W} \qquad (11)$$

als eine gegen die Einheit kleine Größe betrachten können. Außer im Fall $W = 0$ ($n = 0$), den wir für sich betrachten werden, ist dies immer gestattet, wie man leicht einsieht, wenn man für h und A in (9′) und für F zulässige Werte einsetzt.

Das Störungsglied $\alpha \cos\vartheta$ in Gleichung (8′) wird Korrektionsglieder von der Größenordnung α zu den Eigenwerten E_n und zu den Eigenfunktionen $\psi_{n,p}$ bzw. $P_{n,p}(\cos\vartheta)$, wie auch zu der Energie W_n hinzufügen. Wir werden die so korrigierten Funktionen mit $E^*_{n,p}$, $\psi^*_{n,p}$, $y_{n,p}$ und $W^*_{n,p}$ bezeichnen. Es bestehen zwischen ihnen die Beziehungen

$$\psi^*_{n,p} = e^{ip\varphi} \cdot y_{n,p}, \qquad (12)$$

$$E^*_{n,p} = \frac{8\pi^2 A}{h^2} W^*_{n,p}. \qquad (13)$$

Wir können setzen

$$\left.\begin{aligned} E^*_{n,p} &= E_n + \alpha \cdot E'_{n,p} + \alpha^2 \cdot E''_{n,p}, \\ y_{n,p} &= P_{n,p} + \alpha v_{n,p} + \alpha^2 w_{n,p}, \end{aligned}\right\} \quad (14)$$

wo die Indizes n und p an die Abhängigkeit der sie tragenden Größen von den ganzen Zahlen n und p erinnern.

Schreiben wir zur Abkürzung

$$\left.\begin{aligned} \cos &= x \qquad -1 \le x \le +1 \\ L_p[y] &\equiv \frac{d}{dx}(1-x^2)\frac{dy}{dx} - \frac{p^2}{1-x^2} y, \end{aligned}\right\} \quad (15)$$

so verwandelt sich Gleichung (8′) in

$$\left.\begin{aligned} L_p[y_{n,p}] + E^*_{n,p}(1+\alpha x)\, y_{n,p} &= 0. \\ p &= -n, \cdots 0 \cdots +n; \; n = 1, 2, 3 \cdots \end{aligned}\right\} \quad (15')$$

Der Fall $n = 0$ wird besonders behandelt werden. Der von Schrödinger und Fues (11) entwickelten Methode der sukzessiven Approximationen folgend, finden wir (Zusatz I)

$$E^*_{n,p} = n(n+1)(1 + \alpha^2 \cdot R_{n,p}), \qquad (16)$$

wo

$$\left.\begin{aligned} R_{n,p} = &\frac{1}{2}\frac{(n+1)(n+p)(n-p)}{(2n+1)(2n-1)} - \\ &- \frac{1}{2}\frac{n(n+1+p)(n+1-p)}{(2n+3)(2n+1)}, \end{aligned}\right\} \quad (16')$$

mit den gleichen Werten der Indizes n und p wie in Gleichung (15′). Die Beziehung (13) liefert uns die gesuchte Bedingung

$$\frac{8\pi^2 A W^*_{n,p}}{h^2} = n(n+1)(1 + \alpha^2 R_{n,p}).$$

Indem wir α durch seinen Wert ersetzen und nach $W^*_{n,p}$ auflösen, erhalten wir den Ausdruck für die Energieniveaus bis auf die Glieder in F^2 einschließlich genau

$$W^*_{n,p} = W_n + \frac{(\mu F)^2}{W_n} \cdot R_{n,p}, \qquad (17)$$

wo W_n die Energie für $F = 0$ ist (Gl. 9).

Wird nun $n = 0$, so sieht man aus (9), daß, wenn kein elektrisches Feld vorhanden ist, die Energie des Moleküls null ist; das bedeutet, daß es keine Rotationsbewegung ausführt. Dieser von der alten Theorie ausgeschlossene Fall muß jetzt betrachtet werden. Die Rechnung ergibt (Zusatz II)

$$W^*_{00} = -\frac{1}{6}\frac{8\pi^2 A}{h^2}(\mu F)^2. \qquad (18)$$

4. Es bleibt nur noch übrig, die statistische Summe hinzuzuschreiben. Wir setzen

$$\sigma = \frac{h^2}{8\pi^2 A k T} = \frac{\Theta}{T}, \qquad (19)$$

hier ist Θ die Temperatur, die für die spezifische Rotationswärme charakteristisch ist. (Θ ist für HCl ungefähr gleich 15^0 Kelvin; σ ist, aus-

genommen für Wasserstoff, immer sehr klein bei gewöhnlicher Temperatur.) Man erhält so, der Definition (6) von λ gemäß

$$\frac{W^*_{n,p}}{kT} = \sigma(n+1)n + \frac{\lambda^2}{2\sigma}\cdot\frac{R_{n,p}}{n(n+1)}, \quad (17')$$

$$\frac{W^*_{00}}{kT} = -\frac{1}{3}\cdot\frac{\lambda^2}{2\sigma}. \quad (18')$$

Hieraus folgt für die statistische Summe, wenn man die λ enthaltenden Exponentialfunktionen entwickelt

$$\zeta(\sigma) = \sum_{n=0}^{\infty}\sum_{p=-n}^{n} e^{-\frac{W^*_{n,p}}{kT}} = \sum_{n=0}^{\infty}(2n+1)e^{-\sigma n(n+1)} + \frac{\lambda^2}{2\sigma}\left(\frac{1}{3} - \sum_{n=1}^{\infty}\sum_{p=-n}^{n}\frac{R_{n,p}}{n(n+1)}\right). \quad (20)$$

Man bestätigt jedoch leicht, daß für alle positiven Werte des Index n

$$\sum_{p=-n}^{p=n} R_{n,p} \equiv 0,$$

wo die Summation nur nach p vollzogen wird.

Man erhält also schließlich für die Polarisation (Gl. 7)

$$M = NC\frac{\mu^2 F}{kT} \qquad C = \frac{1}{3}\cdot\frac{1}{\sigma a}, \quad (21)$$

hier bezeichnet a den von λ unabhängigen Term der Gleichung (20). Für hohe Temperaturen, d. h. für kleines σ bekommt man

$$\sigma a = 1 + \frac{1}{3}\sigma + \cdots$$

Man gelangt also nach der Schrödingerschen Mechanik zu genau demselben Resultat wie nach der Heisenberg-Bornschen: die Dielektrizitätskonstante eines idealen zweiatomigen Gases mit starren Molekülen, deren resultierendes Elektronenimpulsmoment null ist (das bedeutet das Nichtvorhandensein von Paramagnetismus im normalen Zustand des Moleküls), strebt nach dem von der klassischen Theorie von Langevin-Debye für hohe Temperaturen angegebenen Wert. Es ist leicht zu bestätigen, daß bei gewöhnlichen Temperaturen die Abweichungen vom Grenzwert kaum einige Prozente betragen.

Es fragt sich, ob nicht in Gleichung (8) für die potentielle Energie

$$V = -\mu F\cos\vartheta - \frac{\gamma F^2}{2}$$

zu setzen wäre, d. h. ob nicht zu dem von uns allein betrachteten Glied in F ein Glied in F^2 hinzuzufügen wäre, als Ausdruck für die Energie der Elektronenverschiebung im elektrischen Feld. Abgesehen davon, daß man so ein physikalisch unmögliches Resultat erhielte (die Dielektrizitätskonstante nähme logarithmisch mit der Temperatur zu), ist zu bemerken, daß man so in das mechanische Problem weitere Freiheitsgrade einführen würde, die den Deformationen des Elektronensystems im Molekül entsprächen. Die Lösung des so verallgemeinerten Problems würde die Aufstellung einer Theorie der sichtbaren Bandenspektren nach der neuen Wellenmechanik bedeuten.

Was die Dielektrizitätskonstante betrifft, so wird unserer Ansicht nach das durch die additive Formel (2) gegebene Resultat höchstens durch die Hinzufügung kleiner Korrektionsglieder höherer Ordnung verändert.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Debye meinen besten Dank auszusprechen für das Interesse, das er an dieser Arbeit genommen hat und die Anregung, die ich von ihm erhalten habe. Ich möchte auch der „Fondation Universitaire de Belgique" danken für die Gelegenheit, die sie mir gegeben hat in Zürich zu arbeiten.

Zusatz I ($n \neq 0$).

Es handelt sich darum, die Eigenwerte der Gleichung (15′) zu finden, d. h. Werte $E^*_{n,p}$, die so beschaffen sind, daß die Lösung der Gleichung

$$L_p[y_{n,p}] + E^*_{n,p}(1+\alpha x)y_{n,p} = 0 \quad (15'')$$
$$p = 0, 1, \ldots, n, \quad n = 1, 2, \ldots$$

endlich und eindeutig bleibt im Bereich

$$-1 \leq x \leq +1.$$

Der Differentialoperator $L_p[\,]$, $y_{n,p}$ und x sind durch die Gleichungen (12) und (15) definiert; α ist eine im Vergleich zur Einheit kleine Konstante, die durch Gleichung (11) gegeben wird. Die Indizes p nehmen nur positive Werte an, weil $L_{-p} \equiv L_p$.

Setzen wir für $E^*_{n,p}$ und $y_{n,p}$ ihre durch (14) gegebenen Entwicklungen; wir erhalten so eine nach steigenden Potenzen der kleinen Größe α geordnete Reihe, deren Koeffizienten alle Null sein müssen, da die Gleichung (15′) für beliebige Werte von α erfüllt sein muß. So bekommt man

$$\left.\begin{aligned} &L_p[P_{n,p}] + E_n \cdot P_{n,p} = 0 \\ &L_p[v_{n,p}] + E_n \cdot v_{n,p} + E_n x P_{n,p} + E'_{n,p} P_{n,p} = 0 \\ &L_p[w_{n,p}] + E_n w_{n,p} + E_n x \cdot v_{n,p} + E'_{n,p} \cdot v_{n,p} + E'_{n,p} x P_{n,p} + E''_{n,p} P_{n,p} = 0 \end{aligned}\right| \quad (a)$$

Die erste Gleichung ist identisch erfüllt, was den Ausdruck für die ersten Glieder der Entwicklung (14) rechtfertigt. Die zweite lautet

$$L_p[v_{n,p}] + E_n[v_{n,p}] = -(E_n x + E'_{n,p}) P_{n,p} \quad (b)$$

wo $E'_{n,p}$ durch die Bedingung bestimmt wird, daß die Lösung $v_{n,p}$ der Gleichung (b) endlich und eindeutig bleibt in den kritischen Punkten $x = \pm 1$ der Gleichung.

Setzen wir formal

$$\left.\begin{aligned} -(E_n x + E'_{n,p}) &= \sum_{i=p}^{\infty} c^i_{n,p} \cdot P_{i,p} \\ v_{n,p} &= \sum_{i=p}^{\infty} \gamma^i_{n,p} \cdot P_{i,p} \end{aligned}\right| \quad (c)$$

$$p = 0, 1 \ldots n, \quad i = 1, 2, \ldots$$

Indem wir die beiden Glieder der ersten Relation mit $P_{i,p} dx$ multiplizieren und von -1 bis $+1$ integrieren, erhalten wir mit Rücksicht auf die zwischen den orthogonalen Funktionen bestehenden Beziehungen (Zusatz III)

$$i = n \qquad -E'_{n,p} = c^n_{n,p} \quad (d)$$

$$i \neq n \quad -E_n \int_{-1}^{+1} x P_{n,p} P_{i,p} dx = c^i_{n,p} \int_{-1}^{+1} P^2_{i,p} dx, \quad (d')$$

Wir setzen die beiden Entwicklungen (c) in die Gleichung (b) ein und erhalten sofort durch Gleichsetzen der Glieder mit $P_{i,p}$ auf beiden Seiten, und mit Rücksicht auf die Beziehung

$$L_p[P_{i,p}] = -i(i+1) P_{i,p} = -E_i P_{i,p}$$

die beiden Relationen

$$i = n \qquad 0 = c^n_{n,p} \quad (e)$$

$$i \neq n \quad (-E_i + E_n) \gamma^i_{n,p} = c^i_{n,p} \quad (e')$$

Hier sind die $c^i_{n,p}$ und also die $\gamma^i_{n,p}$ Null außer für $i \neq n \pm 1$ (Zusatz III). Aus (e') und (d') folgt in erster Annäherung die Bedingung

$$E'_{n,p} = 0, \quad (f)$$

für welche die Lösung

$$v_{n,p} = \gamma^{n-1}_{n,p} \cdot P_{n-1,p} + \gamma^{n+1}_{n,p} \cdot P_{n+1} \quad (g)$$

der Gleichung (b) endlich und eindeutig bleibt in den kritischen Punkten $x = \pm 1$. Die Gleichungen (d) und (e), in die wir für die Integrale und die E ihre Werte einsetzen (Zusatz III und Gl. 9) ergeben

$$\left.\begin{aligned} \gamma^{n-1}_{n,p} &= -\frac{n+1}{2} \cdot \frac{n+p}{2n+1} \\ \gamma^{n+1}_{n,p} &= \frac{n}{2} \cdot \frac{n-p+1}{2n+1} \end{aligned}\right| \quad (h)$$

gültig für die oben angegebenen Werte der Indizes.

In zweiter Annäherung findet man so nach demselben Verfahren für die dritte Gleichung (a)

$$E''_{n,p} = E_n R_{n,p} = n(n+1) R_{n,p}, \quad (i)$$

$$\left.\begin{aligned} R_{n,p} = &\frac{1}{2} \cdot \frac{(n+1)(n+p)(n-p)}{(2n+1)(2n-1)} \\ &- \frac{1}{2} \cdot \frac{n(n+1+p)(n+1-p)}{(2n+3)(2n-1)} \end{aligned}\right| \quad (k)$$

Es ist nicht nötig, den Wert von $w_{n,p}$ zu berechnen.

Zusatz II ($n = 0$).

Im Fall $n = 0$, ist auch p notwendig Null, und die Gleichung (8') reduziert sich auf

$$\frac{d}{dx}(1-x^2)\frac{dy}{dx} + (E^*_{00} + kx) y = 0 \quad (A)$$

$$E^*_{00} = \frac{8\pi^2 A}{h^2} W_{00}, \quad k = \frac{8\pi^2 A}{h^2} \mu F. \quad (B)$$

Es handelt sich um die Bestimmung des Eigenwertes E_{00} als Funktion von k. In der Folge werden wir den Index oo weglassen.

Die vorige Methode ist nicht mehr anwendbar, aber man kann leicht die Gleichung durch sukzessive Approximationen integrieren, wenn man bemerkt, wie bei α (Gl. 11), daß k sehr klein ist gegen die Einheit.

In erster Annäherung reduziert sich die Gleichung für $k = 0$ auf ihr erstes Glied, denn E^* wird zu E_0 (Gl. 14), d. h. Null (Gl. 9).

Wir setzen also, wie in Gleichung (14)

$$E^* = kE' + k^2 E'. \quad (C)$$

In diesem Falle ist die in den kritischen Punkten $x = \pm 1$ endliche Lösung von (A) eine konstante $y = y^0$.

In zweiter Annäherung müssen wir integrieren

$$\frac{d}{dx}(1-x^2)\frac{dy^1}{dx} + (E^* + kx) y^0 = 0. \quad (D)$$

Man findet leicht

$$\left.\begin{aligned} y^1 = &\frac{A}{2} \log \frac{1+x}{1-x} + \frac{y^0 E^*}{2} \log (1-x^2) + \\ &+ \frac{k y_0}{2} \left\{ x - \frac{1}{2} \log \frac{1+x}{1-x} \right\} + B, \end{aligned}\right| \quad (E)$$

wo A und B willkürliche Konstanten sind y^1 muß endlich und eindeutig bleiben, wenn x

gegen ± 1 strebt, welche auch die Werte von k sind. Mit $1 - x = \xi$ und $1 + x = \eta$ (ξ, η sind kleine positive Größen), reduziert sich der Wert von y^1 in der Umgebung der kritischen Punkte auf

$$y^1 = -\frac{A}{2}\log\xi + \frac{y^0 E^*}{2}\log\xi + \frac{k y^0}{4}\log\xi$$

$$y^1 = -\frac{A}{2}\log\eta + \frac{y^0 E^*}{2}\log\eta - \frac{k y^0}{4}\log\eta.$$

Damit diese Ausdrücke endlich bleiben, wenn ξ und η gegen Null gehen, ist es notwendig und hinreichend, daß die folgenden Beziehungen gelten

$$-\frac{A}{2} + \frac{y^0 E^*}{2} + \frac{k y^0}{4} = 0$$

$$\frac{A}{2} + \frac{y^0 E^*}{2} - \frac{k y^0}{4} = 0,$$

d. h.

$$A = \frac{k y^0}{2} \quad \text{und} \quad E^* = 0. \tag{F}$$

Mit Rücksicht darauf, daß (C) sich in erster Annäherung auf $E^* = kE'$ reduziert, erhält man

$$E' = 0. \tag{G}$$

Der Wert (D) von y^1 wird

$$y^1 = \left(\frac{kx}{2} + 1\right) y^0. \tag{G'}$$

Indem wir in dritter Annäherung diesen Wert für y in die Gleichung (A) einsetzen, und sie integrieren, finden wir endlich für den Eigenwert

$$E^* = -\frac{k^2}{6}. \tag{H}$$

Geben wir E^* und k ihre Werte, so erhalten wir schließlich für die Energie

$$W_{00}^* = -\frac{1}{6}\frac{8\pi^2 A}{h^2}(\mu F)^2. \tag{I}$$

Zusatz III.

In den Reihenentwicklungen nach orthogonalen Funktionen von Zusatz I braucht man folgende Integrale

$$i \neq n \qquad \int_{-1}^{+1} P_{n,p} \cdot P_{i,p}\, dx = 0, \qquad \int_{-1}^{+1} P_{n,p}^2 = \frac{2}{2n+1}\frac{(n+p)!}{(n-p)!}\ ^{1})$$

$$p = 0, 1 \ldots n$$

$$i \neq n+1, \qquad \int_{-1}^{+1} x P_{n,p} P_{i,p}\, dx = 0, \qquad \int_{-1}^{+1} x P_{n,p} P_{n-1,p}\, dx = 2\frac{(n+p)!}{(2n+1)(2n-1)(n-p-1)!}$$

$$p = 0, 1 \ldots n$$

Die ersten finden sich in den Lehrbüchern (z. B. Courant-Hilbert, S. 260). Das zweite erhält man leicht aus den beiden ersten und der folgenden Rekursionsformel

$$(n-p+1)P_{n+1,p} - x(2n+1)P_{n,p} + (n+p)P_{n-1,p} = 0.$$

Diese Formel ergibt sich sofort aus p- bzw. $(p-1)$-maliger Differentiation und Multiplikation mit $(1-x^2)^{p/2}$ der folgenden bekannten Rekursionsformel

$$(n+1)P_{n,0} - x(2n+1)P_{n,0} + nP_{n-1,0} = 0$$

$$\frac{d}{dx}P_{n+1,0} - 2x\frac{d}{dx}P_{n,0} + \frac{d}{dx}P_{n-1,0} = P_{n,0}.$$

Literatur.

1) P. Debye, Marx' Handb der Radiologie, **6**. Akad. Verl. Leipzig. Physik. Zeitschr. **13**, 97, 1912.
2) P. Langevin, Journ. de Phys. (4) **4**, 678, 1905; Ann. Chim. et Phys. (8), **5**, 70, 1905.
3) W. Pauli jr., Zeitschr. f. Phys. **6**, 319, 1921.
4) L. Pauling, Proc. Nat. Acad. Wash. **12**, 32, 1926; Phys. Rev. **27**, 568, 1926.
5) Frl. L. Mensing u. W. Pauli jr., Physik. Zeitschr. **27**, 509, 1926.
6) de Broglie, Ann. de Phys. (10) **3**, 22, 1925. E. Schrödinger, Ann. der Phys. **79**, 361, 1926 und **79**, 489, 1926.
7) P. Debye, Physik. Zeitschr. **27**, 67, 1926.
8) G. Hettner, Zeitschr. f. Phys. **2**, 349, 1920.
9) E. Schrödinger, loc. cit. 2. Arbeit, S. 510, Gl (18″).
10) Courant-Hilbert, Meth. Math. Phys., S. 421.
11) E. Fues, Ann. der Phys. **80**, 367, 1926.

1) mit $0! = 1$.

Zürich, 17. Juli 1926.

(Eingegangen 20. Juli 1926.)

Ein neuer Apparat zur Messung kleiner und kleinster Kapazitäten.

Von Josef Tagger.

Durch den Harmskondensator[1]) wurde die Bestimmung einer Kapazität im Laboratorium auf eine neue Grundlage gestellt. Die früher

1) Physik. Zeitschr. **5**, 47, 1904.

schwierige Aufgabe wird durch ihn mit größter Präzision in einfacher Weise gelöst. In der angezogenen Arbeit schreibt Harms: „Ich halte die exakte Bestimmung kleiner Kapazitäten, etwa unter einigen 100 cm, nach den gewöhnlichen Methoden für unmöglich: Zuleitungen, Änderungen der Lage von Umschaltern haben außerordentlich großen Einfluß."

Seit Harms seinen Kondensator gebaut hat, sind reichlich 20 Jahre verflossen und die Meßtechnik hat inzwischen große Fortschritte gemacht. Eine Kapazität von 100 cm galt damals als klein, heute muß sie für viele Meßanordnungen als sehr groß bezeichnet werden, haben doch unsere heutigen Ein- und Zweifadenelektrometer Eigenkapazitäten, die auf wenige Zentimeter herabgehen.

Zur genauen Messung unserer heute kleinen Kapazitäten reicht der Harmskondensator, wenigstens in seiner jetzigen Bauart, schon mit Rücksicht auf seinen eigenen Kapazitätswert, nicht mehr aus. Es sind zwar Eichkondensatoren gebaut worden, die eine bedeutend kleinere, abstufbare Eigenkapazität besitzen, z. B. von Wulf[1]), der durch seine schöne Meßmethode sogar das geeichte Elektrometer entbehrlich macht, aber die Verbindungssonde ist geblieben. Bei dem großen Einfluß aber, den nach Harms schon bei viel größeren Kapazitäten Verbindungsleitungen und Umschalter besitzen, bedeutet die notwendige Rücksichtnahme auf diesen Einfluß besonders für den weniger erfahrenen Arbeiter immerhin einen gewissen Nachteil. Auch Wulf schenkt diesem Umstande in der zitierten Arbeit besondere Aufmerksamkeit.

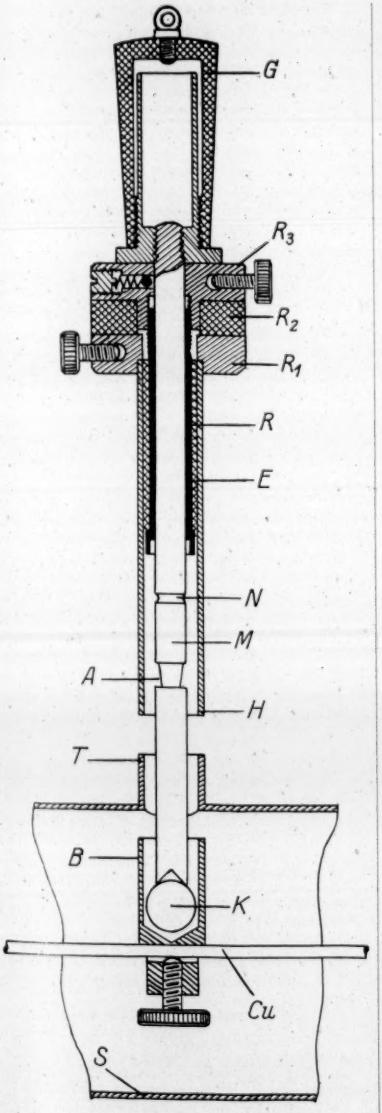
In dem Bestreben, derartige Messungen möglichst zu vereinfachen, habe ich nun einen kleinen Apparat für Kapazitätsmessungen gebaut, der keine Verbindungssonde erfordert und wohl auch noch einige andere Vorzüge aufweist. Im Prinzipe handelt es sich um die Rückkehr zur alten Methode der Kapazitätsmessung mit Hilfe einer Kugel.

„Die Schwierigkeiten der Kapazitätsbestimmung auf gewöhnlichem Wege liegen bei kleinen Kapazitäten darin, daß die Kapazität sehr abhängig ist von der Konfiguration der in der Nähe befindlichen Leiter." (Harms.) Dieser Umstand bewirkt nach Harms bei Anwendung der alten Kugelmethode Fehler bis zu 25 und mehr Prozent. Soll also die Methode brauchbar werden, so muß es gelingen, den Einfluß dieser Konfiguration zu stabilisieren. Dieses Ziel wurde auf sehr einfache Weise erreicht:

In einem starkwandigen Rohre R aus Messing oder Stahlbronze mit genau zylindrischer Bohrung ist ein zylindrischer Stahlmagnet M ohne Spielraum und merkliche Reibung verschiebbar. Das eine Ende des Magnets ist mit einem Hartgummigriffe G versehen, das andere trägt eine konische Ausnehmung. Außen ist das Messingrohr schwach konisch geformt. Über das Messingrohr ist eine außen und innen ebenfalls konische Hartgummihülse E von ungefähr 1 mm Wandstärke geschoben. Das Ganze sitzt in einem entsprechend weiten, in seiner unteren Hälfte zylindrisch, in seiner oberen Hälfte, die den beschriebenen Apparatteil aufnimmt, konisch geformten Messingröhre H. Die konischen Teile sind in der Zeichnung der geringen Abweichung wegen zylindrisch wiedergegeben. Am oberen Ende dieser Röhre sitzt ein starker Messingring R_1 mit Bohrung und Klemmschraube und darüber konzentrisch ein Hartgummiring R_2. Durch einen als Mutter ausgebildeten Ring R_3, der auf das mit Gewinde versehene obere Ende des engen Messingrohres R aufgeschraubt ist, kann dieses Rohr R samt seiner Ebonithülse mit großem Drucke in das äußere Mantelrohr eingepreßt werden. Das Ganze bildet also einen Körper, dessen Teile gegeneinander absolut unverschiebbar sind. Das untere Ende des Rohres R trägt eine kurze, weitere zylindrische Bohrung und ist außen konisch abgeschrägt, so daß eine scharfe Kreiskante entsteht. Legt man nun an das freie Ende des Magnetstabes eine Stahlkugel K entsprechender Größe und zieht den Stab langsam hoch, so wird sich die Kugel auf den Kreisring setzen und hier sitzen bleiben solange, bis der weiter hochgehende Magnet von der Kugel eine solche Entfernung erreicht hat, daß er das Kugelgewicht nicht mehr zu tragen vermag. In diesem Augenblicke fällt die Kugel ab. Verbinden wir den ebenfalls mit Klemmschraube versehenen Mutterring R_3 mit einem hohen Potential V, den Ring R_1 und damit auch das äußere Mantelrohr mit der Erde, so muß die Kugel, wenn der Apparat vertikal eingestellt ist, bei jedem Falle eine ganz bestimmte, kleine und immer dieselbe Elektrizitätsmenge mitnehmen. Damit ist die Vorrichtuug zur Kapazitätsmessung geeignet.

Die praktische Anwendung erfolgt sehr einfach. Als Beispiel nehmen wir eine Versuchsanordnung, die als Meßinstrument ein Quadrantenelektrometer enthält. Die Verbindung zwischen Elektrometer und übriger Apparatur stellen wir dadurch her, daß wir ein Quadrantenpaar durch einen starken Kupferdraht mit der übrigen Apparatur verbinden. Dieser Verbindungsdraht ist in der Figur mit Cu bezeichnet. Auf diesem Drahte befestigen wir einen als Klemme ausgebildeten kleinen Messingbecher B. Den Draht umschließen wir mit einem weiten

1) Physik. Zeitschr. 26, 353, 1925.



geerdeten Messingrohr S, das, über dem Becher durchbrochen, einen kleinen Rohrstutzen aufgesetzt trägt. Nun stellen wir vertikal über den Becher in kleinem Abstande vom Rohrstutzen unseren Kugelapparat und legen die Kugel in den Becher. Die Quadranten mit dem Becher und alle Teile des Kugelapparates seien geerdet. Wir senken den Magnetstab soweit in den Becher, daß er die Kugel anzieht und heben ihn dann so hoch, daß die Kugel vom Sitze noch einige Millimeter absteht. Mit Hilfe einer Kreisnut N des Magnetstabes, in die durch Federdruck eine ganz kleine Stahlkugel, die durch eine kleine Bohrung des Mutterrings R_3 geführt wird, einspringt, wird der Magnetstab und mit ihm die Stahlkugel in dieser Lage festgehalten. Jetzt legen wir an den Ring R_3 und damit auch an die Stahlkugel die Spannung V und heben die Erdung des Bechers auf. Ziehen wir nun den Magnetstab ganz langsam bis zur Anschlagnut A hoch, so fällt die geladene Kugel in den Becher und gibt ihre Ladung ab. Mit dem Ablesen des Potentials V' am Elektrometer ist die Messung beendet. Beträgt die Kapazität der Kugel C cm, so ist die durch die Kugel auf die Versuchsanordnung übertragene Elektrizitätsmenge $C \cdot V$. Da diese Ladung die Versuchsanordnung mit dem Meßinstrument auf das Potential V' auflädt, so ist die Gesamtkapazität zu $C \frac{V}{V'}$ cm bestimmt.

Durch das Aufsetzen einer Schutzkappe entsprechender Höhe auf den Tubus T wird die Kapazität der Versuchsanordnung nicht geändert.

Für die Durchführung der Versuche habe ich mir ein Modell selbst angefertigt. Ursprünglich wollte ich für den Kugelsitz einen Hohlkonus verwenden, der einen Öffnungswinkel von 90^0, später von 60^0 besaß, um die gleichmäßige Benutzung von Kugeln verschiedener Größe zu ermöglichen. Die Versuche haben ergeben, daß immer jene Kugel die übereinstimmendsten Werte liefert, die am Rande des Konus aufsitzt. Ich habe daher auf den Konus ganz verzichtet und das Ende des Führungsrohres mit einer mehrere Millimeter tiefen, weiten zylindrischen Bohrung versehen. Auf diese Weise entstanden zwei scharfe Kreiskanten, die äußere, weite und die innere, die die 5 mm weite Bohrung für den Magnetstab abschließt. Beide kommen als Kugelsitz in Betracht. Während ich jedoch wegen ihrer leichten Zugänglichkeit die äußere Kante fehlerfrei herstellen konnte, habe ich der inneren Kante geringere Aufmerksamkeit geschenkt. Dies dürfte mit ein Grund sein, daß alle Kugeln, die auf der äußeren Kante aufsaßen, besser übereinstimmende Werte ergaben.

Den Gedanken, für den Kugelsitz magnetisches Material (Stahl und Nickel) zu verwenden, mußte

ich aufgeben, da es nicht möglich war, hierbei ein gleichmäßiges Abfallen der Kugeln zu erreichen. Bei der geringsten Abweichung von der vertikalen Lage pendelte die Kugel, bevor sie fiel, an den Rand des Sitzes und gab Kurzschluß mit dem Mantelrohre.

Als Kugeln verwendete ich wahllos Stahlkugeln, wie sie für Kugellager gebraucht werden. Die Kugeln wurden mit Benzin gewaschen und nur auf Rostfreiheit untersucht. Die Nadel des Quadrantenelektrometers und der Kugelapparat waren gemeinsam unter Vorschaltung eines Sicherungswiderstands von 5000 Ohm an eine Batterie von 50—60 Volt gelegt. Damit sind die Ausschläge proportional dem Quadrate der Nadelspannung.

Der Versuch, die Reproduzierbarkeit der Ausschläge durch Reproduktion der Nadelspannung mit Hilfe eines Präzisionsvoltmeters zu überprüfen, ist daher aussichtslos. Diese Überprüfung erfolgte viel genauer mit dem Kugelapparate selbst unter Verwendung verschiedener Kugelgrößen. Als Spannungsquelle benutzte ich eine Batterie von 50 kleinen Beutelelementen. Um die Spannung bequem abstufen zu können, verwendete ich eine Potentiometerschaltung mit einem Widerstande von 22000 Ohm. Obwohl bei dieser Anordnung die Stromentnahme 3 Milliamp. kaum überschritt, zeigten sich kleine Spannungsschwankungen der Batterie, die mit dem Voltmeter nicht bemerkbar waren, bei den Messungen mit dem Kugelapparat aber deutlich zum Ausdruck kamen. Ich mußte daher auf die Potentiometerschaltung verzichten und die Batterie als reine Spannungsquelle verwenden.

Die benutzten Kugeln hatten den Durchmesser von $^3/_8$, $^{11}/_{32}$, $^5/_{16}$, $^9/_{32}$ und $^1/_4$ Zoll bzw. 9,5, 8,7, 7,9, 7,1, und 6,3 mm. Die Kugeln der ersten drei Größen saßen hierbei auf der äußeren, die Kugeln von 7,1 und 6,35 mm Φ auf der inneren Ringkante. Verschiedene Serien zu je zehn Messungen ergaben für die angeführten Kugelgrößen größte Abweichungen vom Mittelwerte der Reihe nach von 1,5, 5, 5 Promille und 5 und 2 Proz. Für die Kugeln des äußeren Sitzes ist die Meßgenauigkeit also eine sehr große.

Von Bedeutung ist auch die Frage, ob Kugeln, die im Handel als gleich groß vertrieben werden, im Kugelapparate gleiche Werte ergeben. Ich habe wahllos 4 Kugeln von $^{11}/_{32}$ Zoll gekauft und damit wieder Serienmessungen durchgeführt. Die Mittelwerte der Ausschläge waren 283,9, 282,6, 283,0, 283,0. Die Vertauschbarkeit scheint also gegeben zu sein, die größte Abweichung dieser Werte untereinander erreicht nicht 5 Promille.

Um die Frage zu entscheiden, ob die Schirmwirkung des Mantelrohres eine ausreichende ist, habe ich im Gegensatze zum Vorgange bei den Messungen zuerst die Meßanordnung isoliert und dann erst die Spannung an den Kugelapparat angelegt. Eine Influenzwirkung konnte hierbei nicht nachgewiesen werden, das Quadrantenelektrometer zeigte keine Spur einer Bewegung. Der Tubus, durch den die Kugel in den Becher fällt, kann also unbedenklich mit der Schutzkappe geschlossen werden, wenn ein voller Abschluß der Versuchsanordnung nach Entfernung des Kugelapparats erforderlich scheint.

Der Grund für die frühzeitige Verwendung der Kugel zur Kapazitätsmessung liegt in der einfachen Beziehung, daß ihre Kapazität gleich ist ihrem Radius. Die Voraussetzung, unter der dies gilt, ist aber, wie Harms gezeigt hat, in der Praxis nie vorhanden, am allerwenigsten beim vorliegenden Apparate. Der Apparat muß daher geeicht werden. Mir handelte es sich nicht darum, eine genaue Eichung durchzuführen, es genügte die Bestimmung der Größenordnung. Zu diesem Zwecke wurde der Harmskondensator mit dem einen Quadrantenpaar verbunden, während das andere an Erde lag. Auf den Verbindungsdraht von den Quadranten zum Harmskondensator wurde der Becher des Kugelapparates aufgesetzt und die Verbindungsleitung entsprechend elektrostatisch geschützt. Um die Spannungseichung des Quadrantenelektrometers zu umgehen, wurde die an den Harms gelegte Spannung so gewählt, daß die mit der Nadelspannung geladene Kugel von $^3/_8$ Zoll und die Influenzladung des Harms am Instrumente nahezu denselben Ausschlag bewirkten. Die Ladungen wurden dann den Ausschlägen proportional gesetzt.

An die Nadel des Quadrantenelektrometers und auch an den Kugelapparat wurde eine Spannung von 49 Volt gelegt. Die größte Kugel bewirkte unter diesen Verhältnissen einen Ausschlag von 106,5 Partes. Eine influenzierende Spannung am Harms von 2,33 Volt ergab einen Ausschlag von 96 Partes. Da der Influenzierungskoeffizient des Harmskondensators mit 44,1 cm angegeben ist, betrug die Influenzladung des Harms $2{,}33 \times 44{,}1 = 102{,}7$ Volt cm. Die durch die Kugel übertragene Ladung war daher $\frac{106{,}5 \times 102{,}7}{96} = 113{,}93$ Volt cm und die Kapazität der Kugel $\frac{113{,}93}{49} = 2{,}32$ cm bei einem geometrischen Durchmesser von 0,95 cm.

Von den Versuchen zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Ausschläge lagen mir eine Reihe von Messungsserien vor, die mit den

verschiedenen Kugeln bei konstanter Nadel- und Ladespannung gewonnen waren. Um Näherungswerte für die Kapazitäten der übrigen Kugeln zu gewinnen, war es daher ausreichend, die Kapazitätswerte der verschiedenen Kugelgrößen den auf dem angegebenen Wege gewonnenen Ausschlägen proportional zu setzen. Auf diese Weise ergaben sich auf Grund des Wertes von 2,32 cm der ersten Kugel für die kleineren Kugeln folgende Werte: 1,22, 0,73, 0,36, und 0,23 cm der Reihe nach für die Kugeldurchmesser von $^{11}/_{32}$, $^{5}/_{16}$, $^{9}/_{32}$ und $^{1}/_{4}$ Zoll.

Aus diesen Angaben und aus der Tatsache, daß die Isolation des Apparates ausreicht, um mehrere hundert Volt Ladespannung zu verwenden, kann leicht im einzelnen Falle geschlossen werden, welche Kapazitäten mit dem Apparate noch gemessen werden können. Die Empfindlichkeit des Elektrometers und auch seine Kapazität spielen hierbei natürlich eine ausschlaggebende Rolle.

Die Vertikalstellung des Kugelapparats wurde bei den Versuchen durch ein improvisiertes Stativ mit Hilfe einer Dosenlibelle erreicht. Das Abziehen der Kugel geschah immer von Hand. Die Ausführung des Apparates war nicht so vollkommen, daß das Abstoßen der Kugel hierbei immer ganz gleichmäßig erfolgt wäre. Besonders bei den beiden größten Kugeln kam es wiederholt vor, daß die Kugel im Falle die geerdete Mantelröhre berührte und ungeladen im Becher landete. Dadurch wurden Fehlmessungen automatisch ausgeschieden. Ruhiger dürfte das Ablösen der Kugel bei Anwendung eines Schnurzuges erfolgen, für welchen Zweck am Magnetgriffe, der, abschraubbar, in seinem Innern ein kleines Reservoir zur Aufnahme der Kugeln enthält, ein kleiner Messingring zur Befestigung der Schnur vorgesehen ist. Notwendig ist jedoch diese Art der Betätigung nicht, ich habe sie auch nicht versucht.

Ein großer Vorzug des Apparates ist seine Unverwüstlichkeit. Während alle Eichkondensatoren gegen mechanische Einwirkungen auf Grund ihres Baues empfindlich sind, ist der Kugelapparat fast als hieb- und stoßfest zu bezeichnen. Die Kante des Kugelsitzes, auf deren Intaktheltung es in erster Linie ankommt, sitzt geschützt tief im Innern des engen Mantelrohres.

Nicht zu übersehen ist auch die Tatsache, daß die Isolation bei diesem Apparate gar keine Rolle spielt. Die einzige bezügliche Forderung ist die, daß durch Isolationsfehler kein merklicher Spannungsabfall auftreten darf. Da aber der Apparat im Zeitpunkte der Messung mit der Stromquelle leitend verbunden ist, wird diese Forderung nicht bloß von Hartgummi, sondern von allen technischen Isoliermaterialien hinreichend erfüllt. Die Isolierfähigkeit der Versuchsanordnung aber wird durch den Kugelapparat überhaupt nicht berührt. Auch an die Isolierfähigkeit der Versuchsanordnung werden bei dieser Art der Messung im Gegensatz zu allen anderen Meßmethoden nur verhältnismäßig geringe Anforderungen gestellt, denn die Messungsdauer ist äußerst kurz, fast nur bestimmt durch die Einstelldauer des Meßinstruments, so daß Isolationsfehler kaum einmal eine Korrektur erfordern werden.

Kontaktpotentiale haben für den Apparat keine Bedeutung. Bei der geringen Eigenkapazität des Apparates kommen auch bei Messung kleinster Kapazitäten, wenn eine kleine Kugel zur Messung Verwendung findet, Ladespannungen in Betracht, denen gegenüber die durch Kontaktpotentiale zu befürchtenden Fehler verschwinden. In günstigem Sinne wirkt hier auch der Umstand, daß die Kugel im Becher in einem Faradayschen Käfige liegt und ihre Ladung gänzlich abgibt.

Bei der Kleinheit des Apparats und seiner einfachen Handhabung liegt der Gedanke nahe, den Kugelapparat direkt in das Meßinstrument einzubauen. Für das Quadrantenelektrometer läßt sich die Frage nach dieser Möglichkeit jedenfalls ohne weiteres bejahen. Ob dieser Einbau des ganzen Kugelapparats auch bei den Fadenelektrometern mit Vorteil durchgeführt werden kann, ist wohl zweifelhaft. Jedenfalls aber kann der Auffangbecher an jedem Elektrometer — Blättchen-, Faden-, Quadrant- und Saitenelektrometer — angebracht und auch dauernd eingebaut werden.

Den Bau des Kugelapparats hat die altbekannte Münchener Firma Edelmann übernommen. Über das Modell dieser Firma, den direkten Einbau des Kugelapparats in die Meßinstrumente, verschiedene Anwendungsmöglichkeiten des Kugelapparats und eventuell über einen elektromagnetisch betätigten Kugelapparat, von dem ein selbstgebautes Modell bereits vorliegt, hoffe ich noch berichten zu können.

Zum Schlusse mag nicht unerwähnt bleiben, daß Harms bereits im Jahre 1902, wie ich bei Durchsicht der Literatur gefunden habe[1]), einen erfolgreichen Versuch unternommen hat, die Kugelmethode für absolute Messungen brauchbar zu machen. Harms benutzte hierbei von einer Kapillare abfallende, geladene Tropfen (Wasser, Alkohol und Quecksilber), die er in dem mit einem Elektrometer verbundenen, als Faradayscher Käfig wirkenden Konduktor,

1) Ann. d. Phys. 10, 825 f., 1903.

der elektrostatisch gut geschützt ist, auffängt. Die erzielte Meßgenauigkeit erreichte hierbei 5 Proz.

Zur vorliegenden vorzeitigen Mitteilung war ich aus internen Gründen veranlaßt.

Innsbruck, Physikalisches Institut der Universität, im Juni 1926.

(Eingegangen 15. Juli 1926.)

Zur anomalen Zerstreuung von α-Strahlen.

Von W. Hardmeier.

In einer früheren Arbeit[1]) wurden einige Resultate einer vorläufigen Berechnung der Zerstreuung von α-Strahlen beim Durchgang durch dünne Folien leichter Elemente veröffentlicht. Es sollen hier in Kürze einige Resultate der genauen Berechnung folgen.

Die Voraussetzungen, von denen ausgegangen wurde, sind die folgenden: Bei den leichten Elementen können schnelle α-Teilchen wegen der geringeren abstoßenden Kernladung bis in jene Umgebung des Kernes vordringen, in der wir für die Berechnung der gegenseitigen Kräfte zwischen α-Teilchen und Kern den letzteren nicht mehr als Punktladung betrachten dürfen. Nimmt man nun an, daß für die Zusammenhangskräfte der verschiedenen negativen und positiven Bestandteile des Kernes im wesentlichen die Coulombschen elektrostatischen Kräfte maßgebend sein sollen, so wird sich der Kern in dem starken elektrischen Felde des herannahenden α-Teilchens nicht wie ein starres Gebilde verhalten, sondern es wird sich eine gewisse Verschiebung seiner Ladungen ergeben. Diese elektrostatische Induktionswirkung des α-Teilchens auf den Kern wurde schon früher von Pettersson[2]) zur Erklärung der von Bieler[3]) gefundenen Abweichungen von der normalen Zerstreuung vorgeschlagen. Sie läßt sich am einfachsten dadurch beschreiben, daß man dem Kern neben seiner Ladung eine gewisse Polarisierbarkeit a zuschreibt, definiert durch das elektrische Moment, das er im elektrischen Felde von der Feldstärke 1 annimmt.

Wir betrachten nun die Bewegung eines α-Teilchens von der Ladung e, der für die Mitbewegung des Kerns korrigierten Masse m und der Anfangsgeschwindigkeit v, deren ursprüngliche Richtung den Abstand a vom Kern haben möge. Eine allfällige Polarisierbarkeit des α-Teilchens selber, sowie die Möglichkeit unelastischer Stoßwirkungen sollen vorläufig unberücksichtigt bleiben. Hat der Kern die Ladung E und die oben definierte Polarisierbarkeit a, so wird im Abstand r die potentielle Energie eines α-Teilchens

$$U = \frac{eE}{r} - \frac{a}{2}\cdot\frac{e^2}{r^4}.$$

Führen wir nun ein Polarkoordinatensystem r, φ ein, mit dem Kern als Zentrum, so wird nach Energie- und Impulssatz

$$\frac{dr}{d\varphi} = a\sqrt{\frac{r^4}{a^4} - 2\,\frac{eE/a}{mv^2}\cdot\frac{r^3}{a^3} - \frac{r^2}{a^2} + \frac{a}{a^3}\cdot\frac{e^2/a}{mv^2}}$$

oder bei Einführung der dimensionslosen Größen[1])

$$\sigma = \frac{1}{r}\cdot\frac{eE}{mv^2} \qquad p = a\,\frac{mv^2}{eE} \qquad q = a\,\frac{e}{E}\left(\frac{mv^2}{eE}\right)^3$$

$$\varphi = \int_0^{\sigma} \frac{p\,d\sigma}{\sqrt{1 - 2\sigma - p^2\sigma^2 + q\sigma^4}}.$$

Die Werte dieses elliptischen Integrals und damit die Form der Bahnkurven und die Größe der totalen Ablenkung[2]) bei verschiedenen Anfangsbedingungen sind nunmehr berechnet worden, während früher dafür bloß eine Näherung angegeben werden konnte, die dadurch erhalten wurde, daß man den Einfluß der Polarisierbarkeit des Kernes auf die Bahnkurve bloß als Störung betrachtete. Die genaue Rechnung zeigt, daß jene Näherung den charakteristischen Verlauf darstellt, solange der Ablenkungswinkel 90° nicht wesentlich übersteigt und der Parameter q von der Größenordnung 1 bleibt, d. h. also die Geschwindigkeit des α-Teilchens eine gewisse Grenze nicht überschreitet. Darüber hinaus war eine Übereinstimmung auch gar nicht zu erwarten.

Als Beispiel für die bei größeren Geschwindigkeiten oder Ablenkungswinkeln sich ergebenden Abweichungen von der normalen Zerstreuung sei hier das Resultat der genauen Berechnung beim Ablenkungswinkel 135° mitgeteilt, für den Messungen an Aluminium und Magnesium durch Rutherford und Chadwick[3]) vorliegen.

1) P. Debye u. W. Hardmeier, Physik. Zeitschr. **27**, 196, 1926.

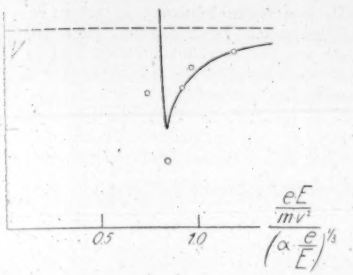
2) H. Pettersson, Wien. Ber. (IIa) **133**, 509, 1924. Bei der früheren Publikation waren uns die hierhergehörigen Arbeiten von Herrn Pettersson noch nicht bekannt; wir freuen uns hier feststellen zu können, daß die Grundideen der Erklärung in qualitativer Form in jenen Arbeiten enthalten ist.

3) E. S. Bieler, Proc. Roy. Soc. A. Vol. **105**, 434, 1924.

1) Aus rechnerischen Gründen wurden die in der früheren Arbeit eingeführten Parameter durch die obigen ersetzt.

2) Für einen ruhend gedachten Kern.

3) E. Rutherford und S. Chadwick, Phil. Mag. **50**, 889, 1925.



Die Kurve in der Figur stellt das Verhältnis V der α-Teilchenzahlen dar, die mit und ohne Wirkung der Polarisation des Kernes in einen kleinen Raumwinkel um 135^0 abgelenkt werden. Da die Messungen dieses Verhältnis als Funktion der reziproken anfänglichen kinetischen Energie darstellen, so wurde hier als Abszisse

$$\frac{1}{q^{1/3}} = \frac{\frac{e \cdot E}{mv^2}}{\left(\alpha \cdot \frac{e}{E}\right)^{1/3}}$$

gewählt. In die Figur eingetragen sind die Resultate der Messungen von Rutherford und Chadwick an Aluminium. Dabei muß hier für eine befriedigende Darstellung die Polarisierbarkeit des Aluminiumkernes zu $0{,}5 \cdot 10^{-36}$ cm^3 angenommen werden, kleiner also, als bei der genäherten Rechnung, aber wiederum im Einklang mit der Theorie, nach der α von der Größenordnung des Kernvolumens erwartet werden muß[1]).

Bedeutungsvoll ist wohl der Umstand, daß die experimentell gefundene Abhängigkeit der Teilchenzahlen von Anfangsgeschwindigkeit und Ablenkungswinkel in ihrem ganzen Verlauf durch die einfache Annahme einer Polarisierbarkeit des Kernes gedeutet werden kann. Sogar das auf den ersten Blick merkwürdige Wiederansteigen der Teilchenzahlen bei großen Geschwindigkeiten ergibt sich hier, ohne daß dafür eine spezielle Hypothese über eine neue Zunahme der abstoßenden Kräfte bei größerer Annäherung eingeführt zu werden brauchte. Daß eine solche Zunahme überhaupt eintreten muß, läßt eine einfache Überlegung sogar direkt erkennen.

Wir denken uns α-Teilchen gleicher, aber großer Anfangsgeschwindigkeit gegen einen Kern geschleudert, wobei der Abstand a der Anfangsrichtung von diesem immer mehr abnehmen möge; dann wird vorerst der Ablenkungswinkel ständig zunehmen. Die Polarisation des Kernes, die eine Verkleinerung des Ablenkungswinkels bewirkt, wird sich dabei anfänglich kaum bemerkbar machen; sie wächst aber mit der Abnahme des Abstandes sehr viel rascher als die elektrostatische Abstoßung. Der Ablenkungswinkel nimmt so immer weniger zu, und schließlich übertrifft die Abnahme der Ablenkung infolge der Polarisationswirkung die Zunahme, die durch die elektrostatische Abstoßung bei weiterer Verkleinerung des Anfangsabstandes eintreten würde. Die totale Ablenkung nimmt nicht mehr zu, sondern wieder ab. Die jetzt auftretenden Bahnkurven sind unter dem Einfluß der umgekehrt mit der fünften Potenz des Abstandes variierenden, anziehenden Polarisationswirkung nicht mehr hyperbelähnlich, sondern können den Kern sogar mehrfach umschlingen, bis bei weiterer Abnahme des Anfangsabstandes die α-Teilchen schließlich eingefangen werden. In dem Winkelbereich, in dem der maximale Ablenkungswinkel liegt, häufen sich die α-Teilchen an und ergeben so die beobachtete Wiederzunahme. Daß die durch die Polarisation des Kernes bewirkte Anziehung des α-Teilchens die Abstoßung durch die Kernladung bei den für die obigen Überlegungen in Frage kommenden Bedingungen tatsächlich übertreffen und damit dann zum Einfangen des α-Teilchens durch den Kern führen kann, wurde schon in der früheren Arbeit gezeigt. Je größer dabei die Anfangsgeschwindigkeit des α-Teilchens ist, desto kleiner wird der Winkel der möglichen maximalen Ablenkung.

Diese Überlegungen ergeben somit für α-Teilchen konstanter großer Geschwindigkeit neben der früher betrachteten Abnahme für einen bestimmten Ablenkungswinkel eine Wiederzunahme des Verhältnisses der mit und ohne Polarisationswirkung berechneten α-Teilchenzahlen. Es müßte sich demnach, wenn die Bielerschen Messungen mit schnellen α-Teilchen auf größere Ablenkungswinkel erstreckt würden, auch dort eine analoge Zunahme zeigen, während dann jenseits jenes Grenzwinkels nur noch die kleine Zahl jener α-Teilchen erhalten würde, die infolge der Polarisationswirkung zwar noch nicht eingefangen, aber über alle möglichen Winkel zerstreut werden. Als eine erste experimentelle Andeutung dafür dürfen wir vielleicht die Bemerkung Petterssons[1]) betrachten, daß bei Beobachtung unter 150^0 bei Zerstreuung durch Aluminium, Magnesium und Kohlenstoff

1) Anmerkung bei der Korrektur. Eine unterdessen erfolgte genaue Berechnung des Minimums des Verhältnisses v sowie die Berücksichtigung der Mitbewegung des Kernes ergeben eine noch befriedigendere Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten.

1) H. Pettersson, Wien. Ber. (IIa), 133, 510, 1924.

keine oder nur sehr wenige α-Teilchen gefunden wurden.

Von Smekal[1]) wurden kürzlich eine Reihe von Umständen hervorgehoben, welche die hier zugrunde gelegte einfache Annahme komplizieren müssen. Die nunmehr vorliegende genauere Rechnung scheint aber doch eine im wesentlichen zutreffende Übersicht über die experimentell gefundenen Verhältnisse zu liefern. Dabei liegt es uns aber ferne, in dieser Rechnung mehr als eine zweite Näherung zu sehen; wir sind vielmehr mit Herrn Smekal der Ansicht, daß die von ihm erwähnten Nebenumstände wohl ebenfalls von Einfluß auf die Zerstreuung der α-Strahlen sein werden.

Herrn Prof. Dr. P. Debye möchte ich hier noch für seine Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit meinen Dank aussprechen.

Zürich, den 14. Juli 1926.

(Eingegangen 14. Juli 1926.)

1) A. Smekal, Physik. Zeitschr. **27**, 383. 1926.

Zur Raumladungsmessung in der freien Atmosphäre.

Von H. Benndorf.

Zweck dieser Zeilen ist es, auf eine Fehlerquelle bei Raumladungsmessungen nach der Thomsonschen Käfigmethode aufmerksam zu machen, die bis jetzt den Beobachtern entgangen zu sein scheint; ihr Einfluß ist so beträchtlich, daß sie sogar ein falsches Vorzeichen der Ladung vortäuschen kann.

Die von W. Thomson angegebene Methode, eine in der Luft vorhandene Raumladung zu messen, besteht bekanntlich darin, daß mittels einer Potentialsonde (Tropfelektrode, Poloniumsonde usw.) das Potential im Innern eines zur Erde abgeleiteten Drahtnetzkäfigs gemessen wird. Hat der Käfig die Gestalt einer Kugel, so besteht zwischen der mittleren Raumladungsdichte ϱ im geerdeten Käfig vom Radius r und dem Potential im Mittelpunkt die Beziehung $V = \frac{2\pi}{3} r^2 \varrho = 2{,}09\, r^2 \varrho$; hat der Käfig die Gestalt eines Würfels, von der Seitenlänge a, so gilt $V = 0{,}71\, a^2 \varrho$[1]). Diese Formeln gelten unter der Voraussetzung, daß innerhalb eines geerdeten Drahtnetzkäfigs überall das Potential o herrscht, wenn keine Raumladung in der Luft vorhanden ist.

Diese Voraussetzung ist nun in Wirklichkeit keineswegs erfüllt, wenigstens nicht bei den unedlen Metallen, die man zu Drahtnetzen zu verwenden pflegt. Es ist schon lange bekannt, daß eine Tropfelektrode, deren Abtropfstelle im Inneren eines geerdeten Metallgehäuses liegt, keineswegs das Potential o annimmt, sondern ein von der Natur des Metalles abhängiges Potential, das ein Volt und mehr betragen kann.

So haben z. B. F. Exner und J. Tuma[2]) Beobachtungsresultate veröffentlicht, die sich auf diese Potentiale „Voltaeffekt" beziehen. Eine Quecksilbertropfelektrode, die mit einem Quadrantenelektrometer verbunden war, tropfte innerhalb eines geerdeten Metallzylinders ab. Exner und Tuma fanden, daß die Tropfelektrode folgende positive Potentiale annahm:

Material des geerdeten Zylinders:	*Na*	*Mg*	*Zn*	*Al*	*Pb*	*Sn*	*Fe*	*Cu*	*Ag*	*Pt*	*Au*	*C*
Potential:	2,47	1,38	1,08	0,98	0,72	0,67	0,56	0,33	0,18	0,05	—0,05	0,0

Die Zahlenwerte für das Potential der Tropfelektrode sind in Daniell angegeben, das für diese Zwecke genügend genau gleich einem Volt gesetzt werden kann. Die Potentiale hängen von der Oberflächenbeschaffenheit der Metalle ab; die oben angeführten Zahlenwerte gelten für frisch abgeschmirgelte Metalloberflächen.

Ähnliches ergibt sich, wenn man statt der Tropfelektrode als Potentialsonde ein Metall verwendet, das mit einer radioaktiven Substanz bedeckt ist. Versuche, die Herr Steinmaurer im Grazer Physikalischen Institut ausgeführt hat und über die an anderer Stelle berichtet werden soll, ergaben: Poloniumsonde aus Goldblech gegen *Cu* + 0,2 Volt, *Fe* + 0,3 Volt, *Zn* + 0,8 Volt, *Al* + 1,0 Volt; Poloniumsonde aus Kupferblech gegen *Cu* + 0,05 Volt, *Fe* + 0,2 Volt, *Zn* + 0,7 Volt, *Al* + 0,9 Volt.

Dieselben Sonden sowie eine Ioniumsonde in vernickeltem Metallgehäuse in die Mitte eines geerdeten Drahtnetzwürfels aus verzinktem Eisendraht von etwa 1 dm Seitenlänge gebracht, ergaben Potentiale von 0,4 bis 0,7 Volt.

Da die auf solche Weise gemessenen Potentialdifferenzen stark von der Oberflächenbeschaffenheit der Metalle abhängen, geben die obigen Zahlen nur die Größenordnung des Effektes an.

1) A. Daunderer, Zeitschr. f. Math. u. Physik. **57**, 293, 1909.

2) Studien zur Theorie des galvanischen Elementes. Wien. Ber. **97**, 917, 1888.

Tabelle

	Jan.	Febr.	März	April	Mai	Juni	Juli	Aug.	Sept.	Okt.	Nov.	Dez.	Jahr
ϱ in Ces/m³ (Kähler)	0,67	0,67	0,65	0,65	0,54	0,52	0,51	0,36	0,49	0,58	0,67	0,66	0,58
Angenommene 0,3 Volt	0,48	0,48	0,46	0,46	0,35	0,33	0,32	0,17	0,30	0,39	0,48	0,47	0,39
Voltadifferenz 0,6 Volt	0,30	0,30	0,28	0,28	0,17	0,15	0,14	—0,01	0,12	0,21	0,30	0,29	0,21
" 0,9 Volt	0,11	0,11	0,09	0,09	—0,02	—0,04	0,05	—0,20	—0,07	0,02	0,11	0,10	0,02
ϱ (Obolensky)	0,04	0,04	0,04	0,06	0,01	0,01	—0,027	—0,05	—0,2	0,01	0,04	0,08	0,0035

Aus dem Dargelegten ist zu ersehen, daß dieser Voltaeffekt eine Fehlerquelle für alle Raumladungsmessungen nach der Käfigmethode bildet. Welchen Einfluß diese auf die Resultate haben kann, soll in Folgendem untersucht werden.

Eine Raumladung von 0,5 Ces/m³ [1]) erzeugt in der Mitte eines würfelförmig gebauten, geerdeten Drahtnetzkäfigs von 82 cm Seitenlänge ein Potential von 0,7 Volt, im Innern eines kugelförmigen Käfigs von 62 cm Radius 1,2 Volt. Daher täuscht eine Voltadifferenz von 0,7 Volt, wie sie etwa einer Poloniumsonde auf Gold gegen ein verzinktes Eisendrahtnetz entsprechen dürfte, im obigen Würfelkäfig das Vorhandensein einer positiven Raumladung von 0,5 Ces/m³, im kugelförmigen Käfig von 0,4 Ces/m³, vor, also Werte von derselben Größenordnung, wie sie in der freien Atmosphäre vorkommen können.

Welchen Betrag diese Fehlerquelle bei den Messungen, die Kähler[2]) in Potsdam und Dorno und Kähler[3]) in Davos angestellt haben, verursacht hat, läßt sich aus den Veröffentlichungen nicht sicher abschätzen, da weder das Metall der Potentialsonde, noch das des Drahtnetzes angegeben ist. Kähler berechnet Werte der Raumladung in seinem Würfelkäfig von 82 cm Seitenlänge, die in Ces/m³ in der Tabelle angegeben sind. Man kann nun den Versuch machen, unter Annahme des Vorhandenseins einer bestimmten Voltadifferenz, die von Kähler berechneten Werte zu korrigieren. Dies ist in den drei folgenden Zeilen der Tabelle geschehen; zum Vergleich sind in der vierten Zeile die Werte, die Obolensky[4]) in Petersburg nach einer ganz anderen Methode erhalten hat, angegeben.

Man sieht aus dieser Zusammenstellung, daß bei Annahme einer durchaus möglichen Voltadifferenz, die Werte der Potsdamer Raumladungsmessungen etwas ihre Sonderstellung verlieren und besser mit den an anderen Orten und nach anderen Methoden gemessenen Werten übereinstimmen, indem sich auch negative Werte der Raumladungen und ein niedrigeres Jahresmittel ergeben.

Ähnliches gilt für die nach derselben Methode angestellten Messungen von Dorno und Kähler in Davos.

Ob sich nachträglich die Zahlen der Potsdamer und Davoser Messungen noch werden korrigieren lassen, hängt wesentlich davon ab, welchen Änderungen die Voltadifferenzen zwischen Sonde und Drahtnetz im Laufe der Zeit unterliegen, worüber noch keine Erfahrungen vorliegen. Es wäre jedenfalls sehr interessant, wenn die Herren Dorno und Kähler, falls die von ihnen verwendeten Potentialsonden und Drahtnetze noch vorhanden sind, die Voltadifferenzen nachträglich, wenigstens der Größenordnung nach, bestimmen würden[1]).

Da die Käfigmethode vor den anderen Methoden der Raumladungsmessungen unstreitig den Vorzug größerer Einfachheit und Bequemlichkeit besitzt, wäre es wünschenswert, sie so auszugestalten, daß die oben besprochene Fehlerquelle praktisch unschädlich gemacht wird. Dies kann erreicht werden durch Vergrößerung der Käfigdimensionen und dadurch, daß die Voltadifferenz zwischen Potentialsonde und Käfigmaterial auf einen möglichst kleinen Betrag herabgedrückt wird. Dies ließe sich meines Erachtens leicht erzielen, wenn man Drahtnetze aus Kupferdraht und eine Poloniumsonde aus Kupferblech verwenden würde. Versuche in dieser Richtung sollen im hiesigen Physikalischen Institut durchgeführt werden.

Zusammenfassung.

Es wird auf eine bisher unbeachtete Fehlerquelle bei Raumladungsmessungen nach der Käfigmethode aufmerksam gemacht, die darin besteht, daß zwischen Sonde und Drahtnetz auch eine Potentialdifferenz vorhanden sein kann, wenn keine Raumladung da ist. Es wird wahr-

1) 1 Ces = Abkürzung für die elektrostatische Einheit der Elektrizitätsmenge; siehe Physik. Zeitschr. **25**. 60. 1924.

2) Met. Zeitschr. **40**. 204. 1923.

3) Met. Zeitschr. **42**. 434. 1925.

4) Ann. d. Phys. **77**. 644. 1925.

1) Anmerkung bei der Korrektur: Herr Dorno war so freundlich auf meine briefliche Anfrage hin, die Voltadifferenz zwischen seiner Potentialsonde und dem Käfignetz (Kupfer, verzinkter Eisendraht mit Spirituslack gestrichen) zu messen; sie beträgt etwa 0,4 Volt.

scheinlich gemacht, daß die auffallenden und von den Beobachtungen nach anderen Methoden stark abweichenden Werte, die in Potsdam und Davos nach der Käfigmethode gefunden wurden, ihre Ursache in dem Vorhandensein dieser Fehlerquelle haben. Es werden Vorschläge zur Beseitigung dieser Fehlerquelle gemacht.

Graz, Physikalisches Institut der Universität, Juli 1926.

(Eingegangen 27. Juli 1926.)

BESPRECHUNGEN.

E. Heinrich u. R. Stückle, Wärmeübergang von Öl an Wasser in einfachen Rohrleitungen und Kühlapparaten. Druckabfall in Kühlapparaten. (Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens, Heft 271), IV u. 60 Seiten, mit 67 Abbildungen und 16 Zahlentafeln. Berlin, VDI-Verlag. 1925. M. 13.—.

Zur Sammlung von Erfahrungszahlen über den Wärmeübergang in Kühlern von Kraftmaschinen wurde die Wärmeabgabe von Öl an Wasser durch einfache Rohrleitungen in fünf verschiedenen Ölrückkühlern untersucht. Von diesen wird der erste den Physiker am meisten interessieren, da er nur aus einem einzelnen Rohr bestand, durch das das Kühlwasser in einem 2. Rohr floß. Die übrigen Kühler sind kompliziertere Röhrensysteme, die mehr für die Praxis in Betracht kommen. Bestimmt wurde der Strömungswiderstand und vor allem der Wärmedurchgang als Funktion von Öl- und Wassergeschwindigkeit, Temperatur und Ölzähigkeit. Wenn auch die Genauigkeit nicht über das durch industrielle Verhältnisse gegebene Maß hinausgeht, so bietet die Arbeit doch manche Anregung und ist mit ihren Versuchen ein schöner Beitrag zur Klärung der vorliegenden Fragen. J. Schmekel.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Teil I, Edelgase. Gr. 8°, XV u. 251 S. mit 6 Abbildungen. Leipzig und Berlin, Verlag Chemie 1926. M. 39.—, Subskr.-Pr. M. 29,50.

Es ist klar, daß die Redaktion eines „Handbuches der anorganischen Chemie" bei Abfassung des Bandes „Edelgase" vor ganz besondere Aufgaben gestellt ist. Der Standpunkt einer strengen Beschränkung auf „chemisches" Material würde bei dem Charakter der Edelgase ja nur ganz verschwindend weniges, negatives oder umstrittenes Material übrig lassen, ein Material, mit dem weder dem Chemiker noch dem Physiker besonders gedient wäre. Es ist daher in hohem Maße erfreulich, daß R. J. Meyers Redaktion diesen Weg nicht gegangen ist, sondern, der innigen Verflechtung von Physik und Chemie bewußt, den entscheidenden Schritt getan hat, unter weitestgehender Heranziehung „rein physikalischer" Beobachtungen und Anschauungen eine im Rahmen des Möglichen vollständige Monographie und Bibliographie der Edelgase herauszubringen. Und es darf gesagt werden, daß die Redaktion (im besonderen wohl die speziellen Bearbeiter des Bandes: Struwe, Johow und Pietsch) bei dieser Aufgabe eine sehr glückliche Hand bewiesen und damit diese große physikalische Belastungsprobe in einer Weise bestanden hat, die für das ganze Werk weiterhin das Beste erwarten läßt.

Die Anordnung des Stoffs, insbesondere der physikalischen Eigenschaften, nach Atomeigenschaften, mechanisch-thermischen, optischen, magnetischen, elektrischen Eigenschaften bei jedem Element, kann als sowohl grundsätzlich rationell wie jedem praktischen Bedürfnis entsprechend, somit als durchaus glücklich bezeichnet werden. Die Darstellung im einzelnen hält die richtige Mitte zwischen lexikalischer Kürze und textlicher Lesbarkeit. Insbesondere verdient dabei hervorgehoben zu werden (gegenüber dem alten „Gmelin-Kraut" z. B.), daß überall trotz Berücksichtigung auch älterer Arbeiten der neueste Stand der Fragen mühelos ersichtlich ist. Eine große Erleichterung für den Gebrauch des Buches ist die in diesem Band zum erstenmal in großzügiger Weise angewandte tabellarische Darstellung für variable Größen sowie für Werte verschiedener Beobachter. Auch ist hier erstmalig eine von nun an für das ganze Werk einheitlich maßgebende Bezeichnung von Formelgrößen und Maßeinheiten konsequent durchgeführt, im wesentlichen im Anschluß an den AEF.

Im ganzen stellt der Band ein sehr wertvolles Glied und in seiner Eigenart einen erfreulichen Präzedenzfall in dem großangelegten Werke des „neuen Gmelin" dar, darüber hinaus gibt er auch denen, die am Ganzen weniger interessiert sind, also besonders speziellen Physikern, eine mit modernen Hilfsmitteln der Literaturauswertung und in modernem Geiste geschriebene, ausgezeichnete Monographie in die Hand.

G. M. Schwab.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Halle für angewandte Mathematik Dr. Heinrich Behmann (bisher in Göttingen), an der Universität Gießen für Chemie Dr. O. Behaghel, an der Universität Tübingen Dr. Ernst Klenk für physiologische Chemie, an der Universität Wien Dr. Walther Mayer für Mathematik.

Ernannt: Der Privatdozent für Astronomie und Mathematik an der Universität Breslau Dr. Erich Schönberg zum a. o. Professor ebenda, der Abteilungsvorsteher am chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Braunschweig Dr. Hans Lindemann zum a. o. Professor ebenda, der Meteorologe an der staatl. meteorologisch-hydrographischen Anstalt in Stockholm Dr. F. W. Lindholm als Nachfolger des zurückgetretenen Professor Dr. Carl Dorno zum Leiter des von letzterem gegründeten physikalisch-meteorologischen Instituts in Davos.

Gestorben: Der emeritierte ord. Professor der Mathematik an der Technischen Hochschule Karlsruhe Geheimer Hofrat Dr. Adolf Krazer.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.